

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-245511

(43)Date of publication of application : 19.09.1997

(51)Int.Cl.

F21V 9/08
H05B 33/14

(21)Application number : 08-054535

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 12.03.1996

(72)Inventor : SAKAEDA NOBORU

(54) FLUORESCENT CONVERSION FILTER AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To convert light in a plurality of specific regions, emitted from an emitter, high efficiently in good balance into emission of a plurality of specific regions, by arranging a plurality of fluorescent conversion films, emitting specific fluorescence, separately in a plane manner respectively on a transparent substrate.

SOLUTION: Light in a blue or blue green color region is absorbed, a light hardening type or thermally hardening resist dissolving or dispersing emitting coloring matter of fluorescent pigment emitting fluorescence in a green color region is film molded on a transparent substrate, a resist film is formed. Next, after the light hardening resist film is exposed through a mask of a pattern, the film is developed, a pattern of the light hardening resist is formed, to be hardened by heat treating, a pattern of a fluorescent conversion film is formed. Light in a blue or blue green color region is absorbed, non-reaction resin dissolving or dispersing emitting coloring matter or fluorescent pigment emitting fluorescence in a red color region is film molded on a substrate, on an obtained non-reaction resin film a light soluble resist or the light hardening type resist film is film molded and layered. As a result, a prescribed fluorescent conversion filter can be safely manufactured.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-245511

(43) 公開日 平成9年(1997)9月19日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
F 2 1 V 9/08			F 2 1 V 9/08	B
H 0 5 B 33/14			H 0 5 B 33/14	

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願平8-54535

(22) 出願日 平成8年(1996)3月12日

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72) 発明者 栄田 暢

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大谷 保

(54) 【発明の名称】 蛍光変換フィルター及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 発光体から発する青色ないし青緑色領域の光を効率よく、緑色領域又は赤色領域の発光に変換し、民生用や工業用の表示機器に好適に用いられる蛍光変換フィルター及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 発光体から発する青色ないし青緑色領域の光を吸収し、蛍光色素又は蛍光顔料と光硬化型又は熱硬化型樹脂硬化物とからなる緑色領域の蛍光を発する蛍光変換膜、及び、蛍光色素又は蛍光顔料と非反応性樹脂とからなる赤色領域の蛍光を発する蛍光変換膜を、それぞれ透明基板上に平面的に分離配置したことを特徴とする蛍光変換フィルター、及びその製造方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 発光体から発する青色ないし青緑色領域の光を吸収し、蛍光色素又は蛍光顔料と光硬化型又は熱硬化型樹脂硬化物とからなる緑色領域の蛍光を発する蛍光変換膜、及び、蛍光色素又は蛍光顔料と非反応性樹脂とからなる赤色領域の蛍光を発する蛍光変換膜を、それぞれ透明基板上に平面的に分離配置したことを特徴とする蛍光変換フィルター。

【請求項2】 光硬化型又は熱硬化型樹脂硬化物が、アクリレート系重合体からなることを特徴とする請求項1記載の蛍光変換フィルター。

【請求項3】 非反応性樹脂が、アルカリ水溶液又は酸性水溶液に可溶な樹脂であることを特徴とする請求項1記載の蛍光変換フィルター。

【請求項4】 発光体が、有機エレクトロルミネッセンス素子である請求項1～3のいずれかに記載の蛍光変換フィルター。

【請求項5】 発光体から発する青色ないし青緑色領域の光を吸収して、緑色領域の蛍光を発する蛍光変換膜及び赤色領域の蛍光を発する蛍光変換膜をそれぞれ透明基板上に平面的に分離配置したことを特徴とする蛍光変換フィルターの製造において、(1)青色ないし青緑色領域の光を吸収して、緑色領域の蛍光を発する蛍光色素又は蛍光顔料を溶解あるいは分散した光硬化型又は熱硬化型レジストを透明基板上に製膜して該レジスト膜を得る工程、(2)パターンのマスクを介して光硬化型レジスト膜を露光後、現像して光硬化型レジスト膜のパターンを形成する工程、(3)熱処理により光硬化型レジスト膜を硬化して、蛍光変換膜のパターンを形成する工程、

(4)青色ないし青緑色領域の光を吸収して、赤色領域の蛍光を発する蛍光色素又は蛍光顔料を溶解あるいは分散した非反応性樹脂を上記(3)の工程を経た基板上に製膜して該非反応性樹脂膜を得る工程、(5)該非反応性樹脂膜上に、光可溶化型レジスト又は光硬化型レジスト膜を製膜して該レジスト膜を積層する工程、および、(6)パターンのマスクを介して光可溶化型レジスト又は光硬化型レジスト膜を露光後、現像して該レジスト膜のパターンを形成すると同時に又は後に、前記非反応性樹脂膜をエッチングする工程、を有することを特徴とする蛍光変換フィルターの製造方法。

【請求項6】 前記(1)～(6)の工程に加えて、(7)光可溶化型レジスト又は光硬化型レジスト膜を剥離する工程を有することを特徴とする請求項5記載の蛍光変換フィルターの製造方法。

【請求項7】 前記(6)非反応性樹脂膜をエッチングする工程において、アルカリ水溶液又は酸性水溶液処理により、非反応性樹脂膜をエッチングすることを特徴とする請求項5又は6記載の蛍光変換フィルターの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は蛍光変換フィルター及びその製造方法に関し、さらに詳しくは、発光体から発する青色ないし青緑色領域の光を効率よく、緑色領域又は赤色領域の発光に変換し、発光型のマルチカラー又はフルカラーディスプレイ、表示パネルなど、民生用や工業用の表示機器に好適に用いられる蛍光変換フィルター及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電子ディスプレイデバイスは、一般にman-machine-interfaceといわれるように、各種装置(machine)からの各種情報を視覚を通して人間(man)に伝達する電子デバイスであって、人間と装置とを結ぶ重要な橋渡しの役割(interface)を担っている。この電子デバイスには、発光形と受光形とがあり、発光形としては、例えばCRT(陰極線管)、PDP(プラズマディスプレイ)、ELD(エレクトロルミネッセンスディスプレイ)、VFD(蛍光表示管)、LED(発光ダイオード)などが挙げられる。一方、受光形としては、例えばLCD(液晶ディスプレイ)、ECD(エレクトロケミカルディスプレイ)、EPID(電気泳動ディスプレイ)、SPD(分散粒子配向形ディスプレイ)、TBD(着色粒子回転形ディスプレイ)、PLZT(透明強誘電性PLZT[(Pb,La)(Zr,Ti)O₃]セラミックスディスプレイ)などが挙げられる。

【0003】ここで、電子ディスプレイデバイスのフルカラー化の方法としては、多色(例えば赤、青、緑の三原色)の発光部分を平面的に分離配置して、それぞれ発光させる方法や、バックライトの白色光をカラーフィルタで多色に分解させる方法が知られている。また、発光体の発光を平面的に分離配置した蛍光体に吸収させ、それぞれの蛍光体から多色の蛍光を発光させる方法も知られている。ここで蛍光体を用いて、ある発光体から多色の蛍光を発光させる方法については、CRT、PDP、VFDに適用されている。しかしながら、この場合、発光体の発光が電子線や遠紫外線であるなど、エネルギー的に高いことが必要である。したがって、LEDやELDのように、発光体からの発光が近紫外線ないし可視光のようにエネルギー的に低い場合には、CRT、PDP、VFDで用いられる無機の蛍光体[通常、希土類オキシハライドなどを母体とし、この母体を不活性化剤で不活性化したものが用いられる(例えばY₂O₃:Euなど)]は励起されず、蛍光は発しない。

【0004】したがって、このような近紫外線ないし可視光のような低いエネルギー線に対して蛍光を発するものとしては、レーザー色素のような有機系の蛍光色素又は蛍光顔料が用いられる。例えば、有機エレクトロルミネッセンス素子(以下、有機EL素子と略記する)を用いた多色発光素子として、有機EL素子に対し、蛍光色

素を含む蛍光体（以下、蛍光変換膜という）を積層又は並列に配置したものが提案されている（特開平3-152897号公報）。このような蛍光色素又は蛍光顔料を含む蛍光変換膜を高精細にパターンニングすれば、蛍光体の近紫外線ないし可視光のような低いエネルギー線を用いてもフルカラーの発光形ディスプレイが構築できる。そこで、蛍光変換膜のパターンニングの方法としては、無機蛍光体の場合と同様に、蛍光色素を液状のレジスト（感光性樹脂）中に分散させ、これをスピンコート法などで製膜したのち、フォトリソグラフィ法でパターンニングする方法（特開平5-198921号公報、特開平5-258860号公報）が容易に類推される。特に、特開平5-258860号公報には、上記方法において有機EL素子の480nm未満のピーク波長を有する発光（青色ないし青緑色領域の発光）を吸収して、緑色発光するパターン化された蛍光媒体と赤色発光するパターン化された蛍光媒体とを、平面的に分離配置した構成（以下「蛍光変換フィルター」と略する場合がある。）を開示している。

【0005】しかしながら、蛍光色素は、周囲の環境に影響を受けやすく、例えば溶媒や樹脂などの媒体の種類などによっては、その蛍光波長が変化したり、消光を起こすことがよく知られている。特に、液状のレジスト中に蛍光色素を分散させた場合、レジスト中に光開始剤（重合開始剤）や反応性多官能モノマーが存在するため、フォトリソグラフィプロセスにおける露光工程や熱処理（ポストバーク）工程において、該光開始剤や反応性多官能モノマーから発生するラジカル種やイオン種によって、蛍光色素が脱色したり、消光することがしばしば起こるという問題が生じる（特開平7-268010号公報）。また、発光体の青色ないし青緑色領域の光を吸収して、緑色領域の蛍光を発する蛍光変換膜は、ストークスシフト（吸収波長と発光波長との差）が小さい上、発光体の光を一部透過させることが可能なので、比較的高効率で発光体の光を変換できる。ところが、赤色領域の蛍光を発する蛍光変換膜は、ストークスシフトが大きい上に、発光体の光をほとんど利用できないので、著しく変換効率が低い。従って、従来の技術（特開平5-258860号公報等）による蛍光変換フィルターを用いると、先の脱色、消光の問題も含めて、青色、緑色、赤色の発光輝度のバランスが悪く、中でも赤色の輝度が低く、全体的に視認性の悪い、低輝度のカラー表示にならざるを得ないという問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような状況下、発光体から発する青色ないし青緑色領域の光を高効率に、バランスよく、緑色領域又は赤色領域の発光に変換できる蛍光変換フィルターの提供を目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記の好ましい機能を有する蛍光変換フィルターを開発すべく鋭意研究を重ねた結果、発光体から発する青色ないし青緑色領域の光を吸収し、特定の緑色領域の蛍光を発する蛍光変換膜及び赤色領域の蛍光を発する蛍光変換膜を、それぞれ透明基板上に平面的に分離配置することにより、その目的を達成しうることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明は、発光体から発する青色ないし青緑色領域の光を吸収し、蛍光色素又は蛍光顔料と光硬化型又は熱硬化型樹脂硬化物とからなる緑色領域の蛍光を発する蛍光変換膜、及び、蛍光色素又は蛍光顔料と非反応性樹脂とからなる赤色領域の蛍光を発する蛍光変換膜を、それぞれ透明基板上に平面的に分離配置したことを特徴とする蛍光変換フィルターを提供するものである。

【0008】また、本発明は、発光体から発する青色ないし青緑色領域の光を吸収して、緑色領域の蛍光を発する蛍光変換膜及び赤色領域の蛍光を発する蛍光変換膜をそれぞれ透明基板上に平面的に分離配置したことを特徴とする蛍光変換フィルターの製造において、（1）青色ないし青緑色領域の光を吸収して、緑色領域の蛍光を発する蛍光色素又は蛍光顔料を溶解あるいは分散した光硬化型又は熱硬化型レジストを透明基板上に製膜して該レジスト膜を得る工程、（2）パターンマスクを介して光硬化型レジスト膜を露光後、現像して光硬化型レジスト膜のパターンを形成する工程、（3）熱処理により光硬化型レジスト膜を硬化して、蛍光変換膜のパターンを形成する工程、（4）青色ないし青緑色領域の光を吸収して、赤色領域の蛍光を発する蛍光色素又は蛍光顔料を溶解あるいは分散した非反応性樹脂を上記（3）の工程を経た基板上に製膜して該非反応性樹脂膜を得る工程、（5）該非反応性樹脂膜上に、光可溶化型レジスト又は光硬化型レジスト膜を製膜して該レジスト膜を積層する工程、および、（6）パターンマスクを介して光可溶化型レジスト又は光硬化型レジスト膜を露光後、現像して該レジスト膜のパターンを形成すると同時に又は後に、前記非反応性樹脂膜をエッチングする工程、を有することを特徴とする蛍光変換フィルターの製造方法をも提供するものである。なお、本発明において、青色ないし青緑色領域の光とは、青色から青緑色までの領域に至る光の内、任意のいずれかの光又は任意の組み合わせの光を示すものである。以下、本発明のついてさらに詳細に説明する。

【0009】

【発明の実施の形態】先ず、本発明の蛍光変換フィルターに用いられる蛍光色素、蛍光顔料について説明する。発光体から発する青色ないし青緑色領域の光を吸収して、緑色領域の蛍光を発する蛍光色素又は蛍光顔料としては、例えば2, 3, 5, 6-1H, 4H-テトラヒドロ-8-トリフルオロメチルキノリジン（9, 9a, 1

—g h) クマリン (クマリン 153) ; 3-(2'-ベンゾチアゾリル)-7-ジエチルアミノクマリン (クマリン 6) ; 3-(2'-ベンゾイミダゾリル)-7-N, N-ジエチルアミノクマリン (クマリン 7) ; 3-(2'-N-メチルベンゾイミダゾリル)-7-N, N-ジエチルアミノクマリン (クマリン 30) などのクマリン系色素、あるいはクマリン色素系染料であるベシックイエロー 51、さらにはソルベントイエロー 11、ソルベントイエロー 116 などのナフタルイミド系色素などが挙げられる。さらに、各種染料 (直接染料、酸性染料、塩基性染料、分散染料など) も蛍光性があれば使用することができる。

【0010】また、発光体から発する青色ないし青緑色領域の光を吸収して、赤色領域の蛍光を発する蛍光色素又は蛍光顔料としては、例えば 4-ジシアノメチレン-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-4-H-ピラン (DCM) などのシアニン系色素、1-エチル-2-[4-(p-ジメチルアミノフェニル)-1,3-ブタジエニル]-ビリジウム-バークロレート (ビリジン 1) などのビリジン系色素、ローダミン B、ローダミン 6G、ローダミン 3B、ローダミン 101、ローダミン 110、スルホローダミン、ベシックバイオレット 11、ベシックレッド 2 などのローダミン系色素、あるいはオキサジン系色素などが挙げられる。さらに、各種染料 (直接染料、酸性染料、塩基性染料、分散染料など) も蛍光性があれば使用することができる。

【0011】なお、上記緑色領域あるいは赤色領域の蛍光を発する蛍光色素は、ポリメタクリル酸エステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、アルキッド樹脂、芳香族スルホンアミド樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂及びこれらの樹脂混合物などに予め練り込んで顔料化して蛍光顔料としたものであってもよい。また、これらの蛍光色素や蛍光顔料は単独で用いてもよく、必要に応じ二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0012】次に、本発明の蛍光変換フィルターに用いられる光硬化型または熱硬化型樹脂硬化物について説明する。光硬化型の樹脂または熱硬化型の樹脂組成物膜 (レジストまたはペースト膜) に光または熱処理を行って、ラジカル種やイオン種を発生させて重合または架橋させ、不溶不融化したものである。具体的にアクリレート系重合体とは、(i) アクリル基やメタクリル基を複数有するアクリル系多官能モノマーおよびアクリレートオリゴマーと、光または熱重合開始剤からなる組成物膜を光または熱処理して、光ラジカルや熱ラジカルを発生させて重合させたもの、(ii) ポリビニル桂皮酸エステルと増感剤からなる組成物を光または熱処理により二重化させて架橋したもの、(iii) 鎖状または環状オレフィンとビスアジドからなる組成物膜を光または熱処理によりナイトレンを発生させ、オレフィンと架橋させたもの、

の、(iv) エポキシ基を有するモノマーと光酸発生剤からなる組成物膜を光または熱処理により、酸 (カチオン) を発生させて重合させたもの、などがある。

【0013】緑色領域の蛍光を発する蛍光変換膜は、前記蛍光色素または蛍光顔料と、この光または熱硬化型樹脂硬化物から構成される。緑色蛍光変換膜を作製するにあたって、蛍光色素または蛍光顔料が光または熱処理でこの樹脂から発生するラジカル種やイオン種にさらされ、消光、脱色、変色を起こす場合があるが、発光体の青色から青緑色領域を吸収して緑色領域の蛍光を発する場合には、ストークスシフトが小さいため、ラジカル種やイオン種に対して耐性のある蛍光色素や蛍光顔料を選べば、比較的効率よく蛍光変換できる上、一部発光体の光を透過させて緑色領域の発光に利用できるため、結果的に青色から青緑色領域の光を緑色領域の光に変換する効率は高い。ここで、前記光または熱硬化型樹脂硬化物のなかでは、アクリレート系重合体すなわちアクリル基やメタクリル基を複数有するアクリル系多官能モノマーおよびアクリレートオリゴマーと、光または熱重合開始剤からなる組成物膜を光または熱処理して、光ラジカルや熱ラジカルを発生させて重合させたものが、耐溶剤性、耐熱性等の信頼性の面で好ましい。

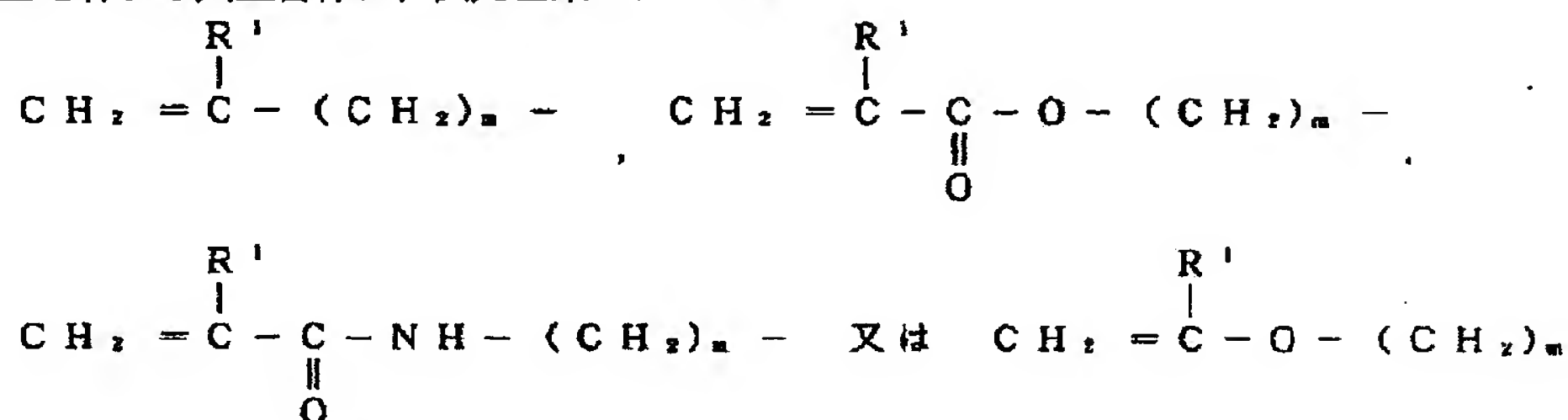
【0014】次に、本発明の蛍光変換フィルターに用いられる非反応性樹脂について説明する。非反応性樹脂は、前記光硬化型または熱硬化型樹脂とは逆に、光や熱によってラジカル種やイオン種を発生しない、すなわち反応性を有しない樹脂である。具体的には、反応性ビニル基を有しない構造であって、重合開始剤や増感剤、ビスアジドや酸発生剤のように光や熱で分解してラジカル種やイオン種を発生する化合物を含有しない樹脂である。より具体的には、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリレート、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリスチレン、ポリエステル、ポリビリジン等の汎用ポリマーが挙げられる。

【0015】赤色領域の蛍光を発する蛍光変換膜は、前記蛍光色素または蛍光顔料と、この非反応性樹脂から構成される。赤色蛍光変換膜を作製するにあたって、蛍光色素または蛍光顔料が光または熱処理でラジカル種やイオン種にさらされることがないので、消光、脱色、変色を起こすことはない。発光体の青色から青緑色領域を吸収して赤色領域の蛍光を発する場合には、ストークスシフトが大きいため、効率よく蛍光変換することは難しい上、緑色変換のように一部発光体の光を透過させて赤色領域の発光に利用することはほとんどできないので、消光、脱色、変色を起こすことのない非反応性樹脂を選択することは重要である。

【0016】本発明では、非反応性樹脂として、アルカリ性水溶液または酸性水溶液に可溶な樹脂が好ましい。すなわち、この樹脂膜は、アルカリ性水溶液または酸性

水溶液でエッチング可能となり、適当なレジストパターンを蛍光変換膜上に積層すれば、高精細な蛍光変換膜のパターンを形成することが可能となる。具体的にアルカリ性水溶液に可溶な樹脂としては、少なくとも一種のエチレン性不飽和カルボン酸単位を繰り返し単位として含有する重合体が用いられる。エチレン性不飽和カルボン酸単位を形成する単量体としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などのモノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などのジカルボン酸及びこれらのハーフエステルなどが挙げられる。これらの中で、発光体の発する光を効率よく蛍光変換しうる点から、特にアクリル酸及びメタクリル酸が好適である。また、これらのエチレン性不飽和カルボン酸は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。また、より好ましい樹脂としては、上記エチレン性不飽和カルボン酸を含む共重合体が挙げられるが、共重合させる単量体としては例えば該エチレン性不飽和カルボン酸の各種エステル、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、スチレン、 α -メチルスチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、アルキルビニルエーテル、ビニルピロリドンなどの酸基を有しない中性の単量体が挙げられる。ここで、エチレン性不飽和カルボン酸の各種エステルとしては、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、2-エチルヘキシル、シクロヘキシル、ベンジル、ジエチルアミノエチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシプロピル及びグリシジルエステルなどが挙げられる。これらの単量体は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

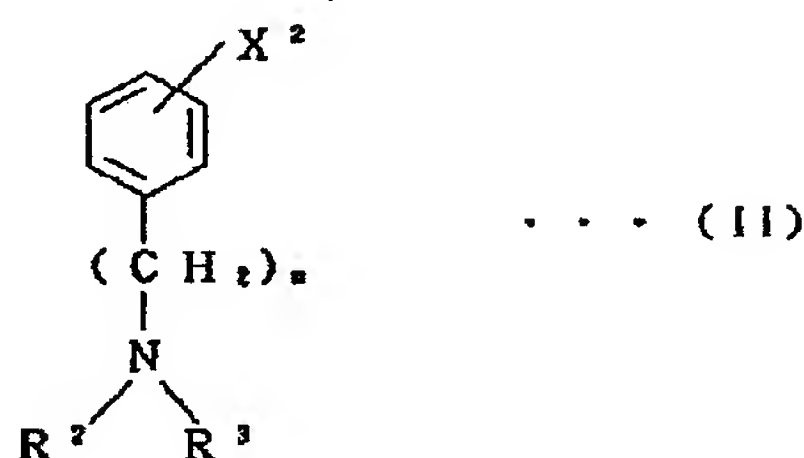
【0017】この共重合体中のエチレン性不飽和カルボン酸単位の含有量は3～60モル%の範囲が好ましい。カルボキシル基を有する共重合体は、蛍光色素のアミノ*



で表される基を示し、 R^1 は水素原子又はメチル基、 m は0～4の整数を示す。)で表される単量体及び一般式(II)

【0021】

【化3】



(式中、 X^2 は

【0022】

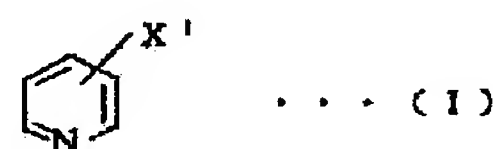
【化4】

*基などとの相互作用を多少有し、蛍光色素を消光させるおそれがあるが、共重合体中のエチレン性不飽和カルボン酸単位の含有量を制御することにより、蛍光色素の消光を抑制し、かつ得られる蛍光変換膜のアルカリ水溶液によるエッチング処理が可能となる。該エチレン性不飽和カルボン酸単位の含有量が3モル%未満ではアルカリ水溶液によるエッチング処理が困難であり、また60モル%を超えると蛍光色素と共重合体との相互作用が著しくなり、蛍光色素の電子状態を歪め、色素の脱色又は消光を促進する。アルカリ水溶液によるエッチング性及び有機蛍光色素の脱色や消光の抑制などの点から、該エチレン性不飽和カルボン酸単位の含有量は、特に5～50モル%の範囲が好ましい。

【0018】一方、酸性水溶液に可溶な樹脂としては、例えば樹脂中の炭素原子に結合した1級から3級のアミノ基を有する樹脂(含窒素複素環式樹脂も含む)を好ましく挙げることができる。このような樹脂は、酸性水溶液処理により、酸性水溶液の水素イオンがアミノ基に配位して、4級アンモニウムイオンを形成して水溶性となり、その結果、酸性水溶液に可溶な樹脂となる。このような酸性水溶液に可溶な塩基性樹脂としては、例えば、一般式(I)

【0019】

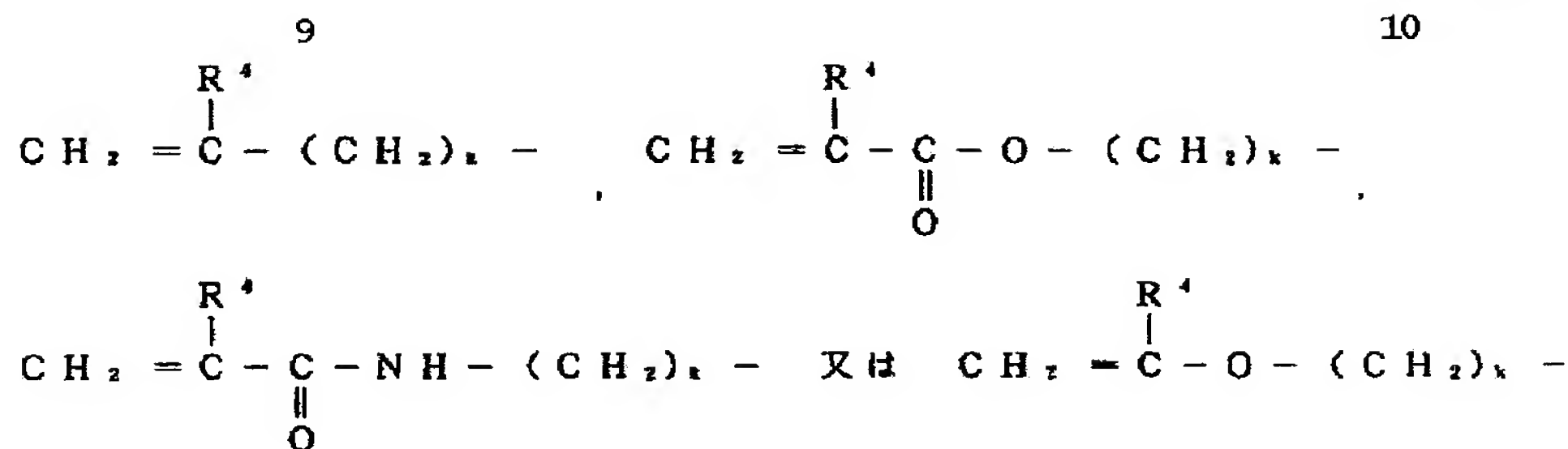
【化1】



(式中、 X^1 は

【0020】

【化2】

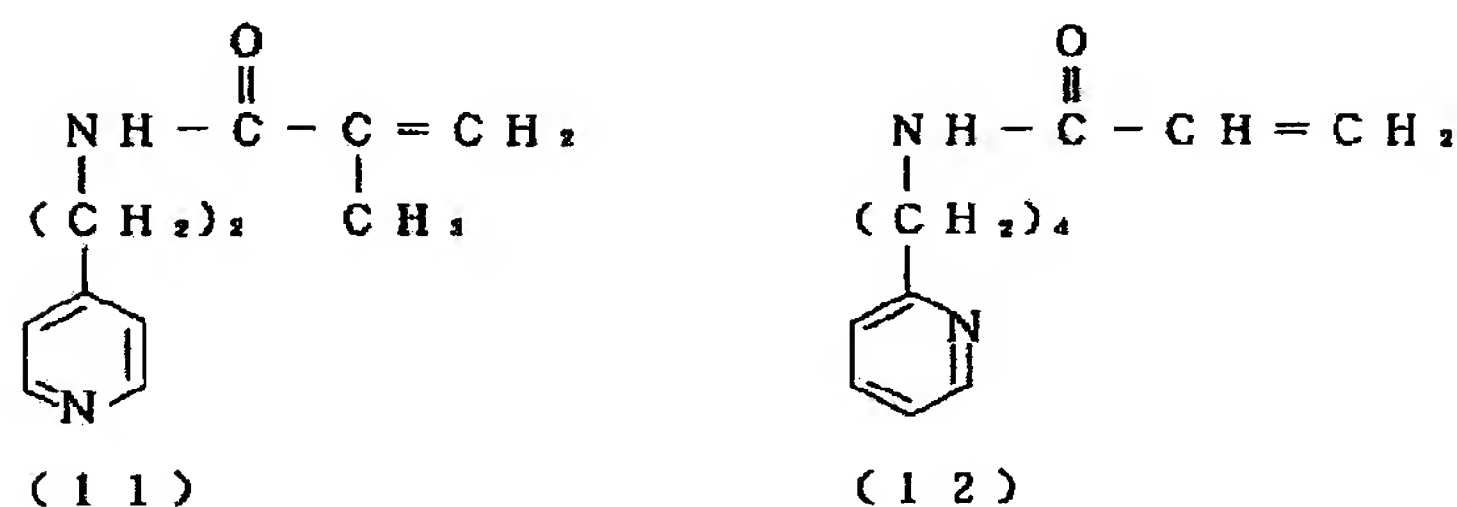
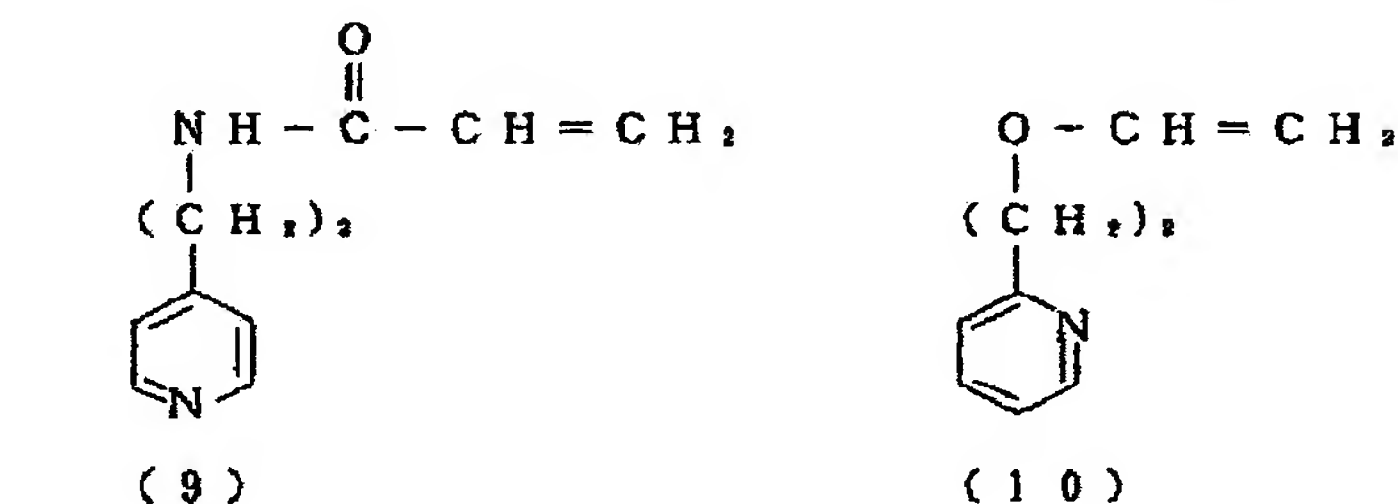
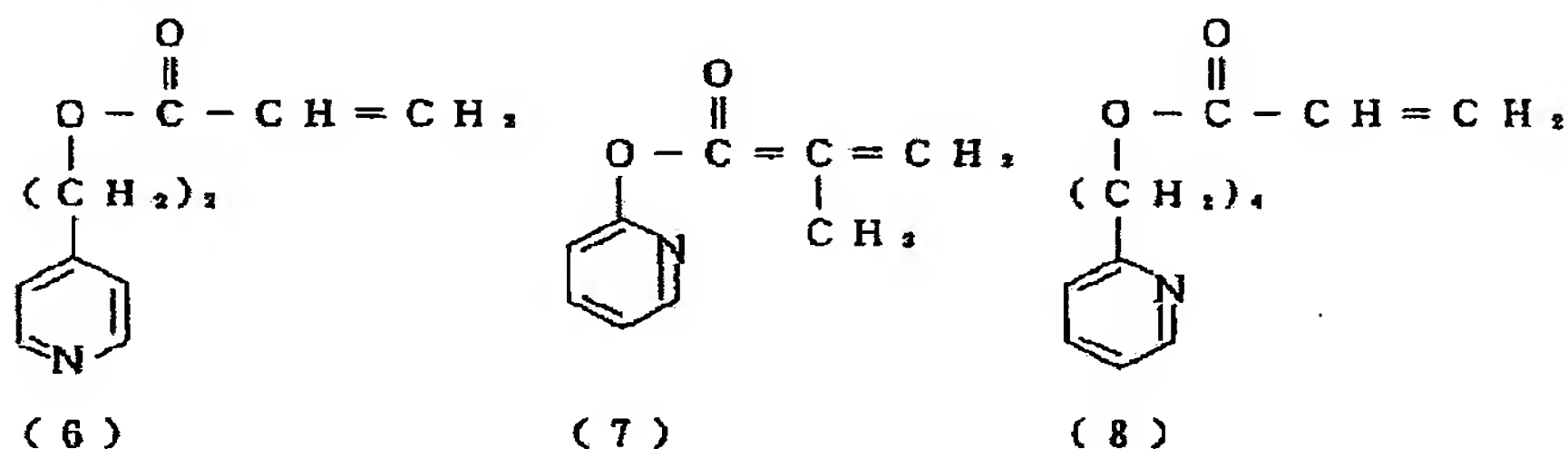
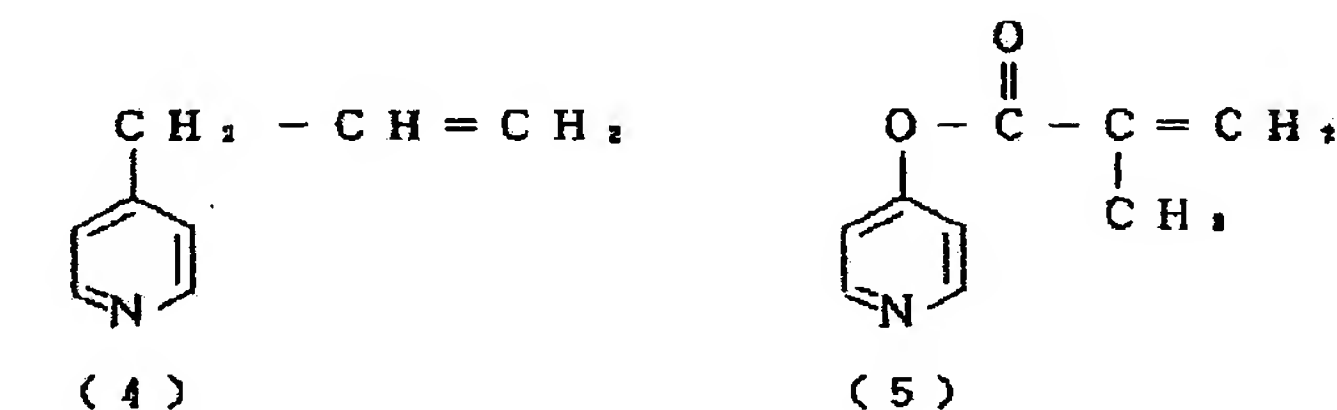
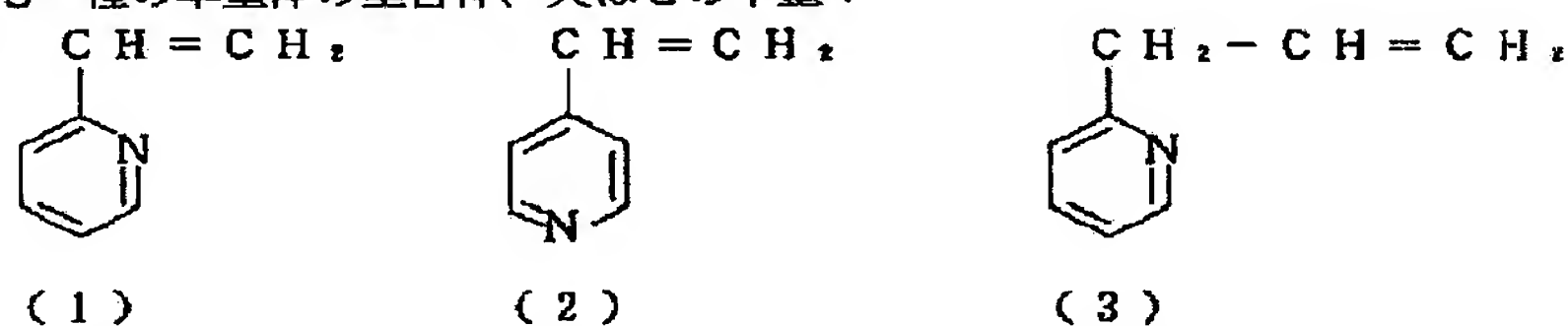


【0023】で表される基を示し、 R^2 及び R^3 は、それぞれ水素原子、メチル基、エチル基又はイソプロピル基を示し、それらはたがいに関しても異なっているもよく、 R^4 は水素原子又はメチル基、 n 及び k は、それぞれ0~4の整数を示す。)で表される単量体の中から選ばれた少なくとも一種の単量体の重合体、又はこの単量*

* 体と共重合可能な他のエチレン性不飽和単量体との共重合体を挙げる事ができる。上記一般式(I)、(II)で表される単量体の例としては、主に

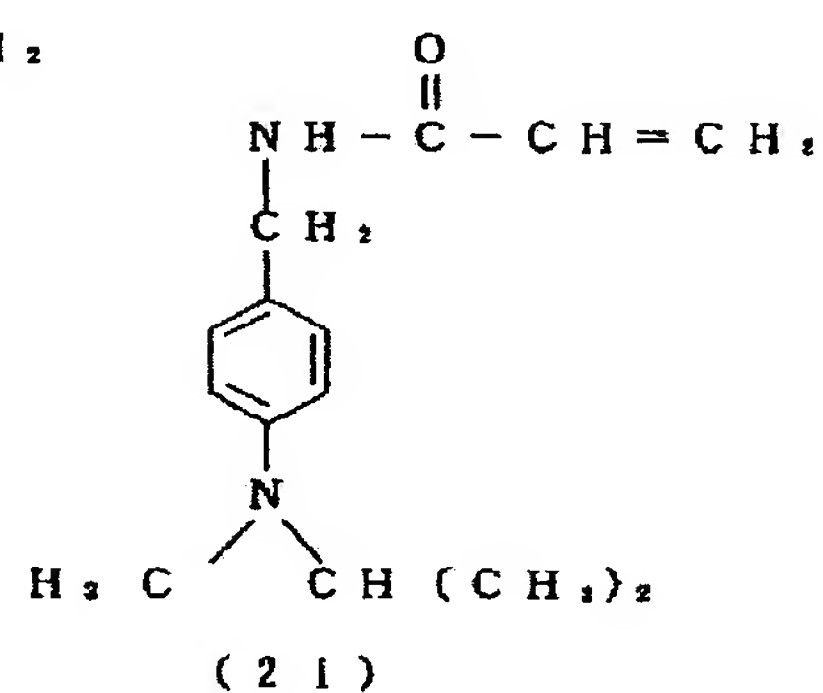
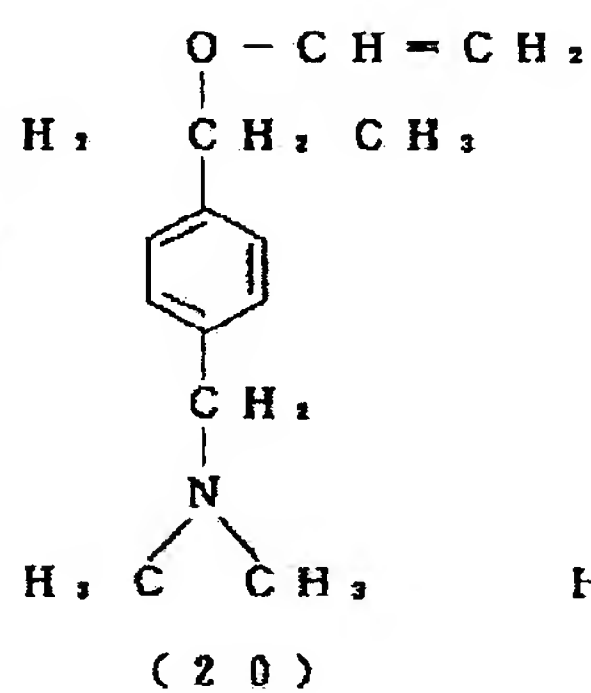
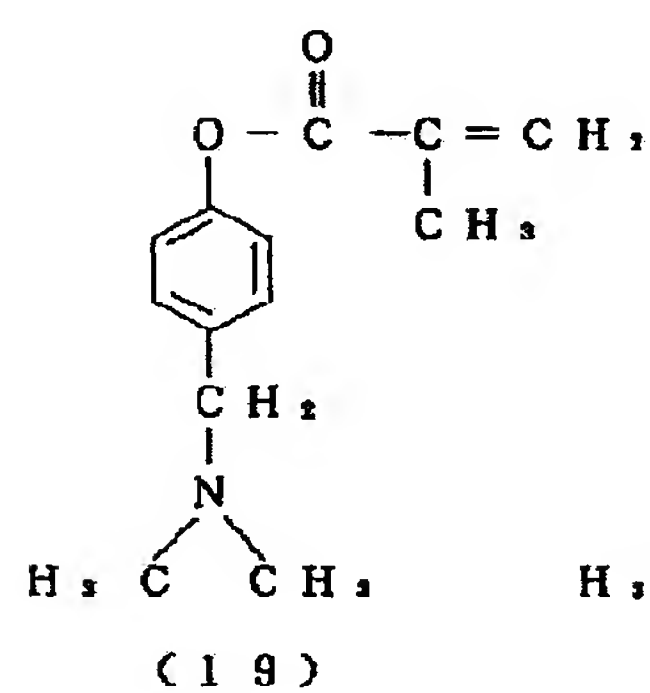
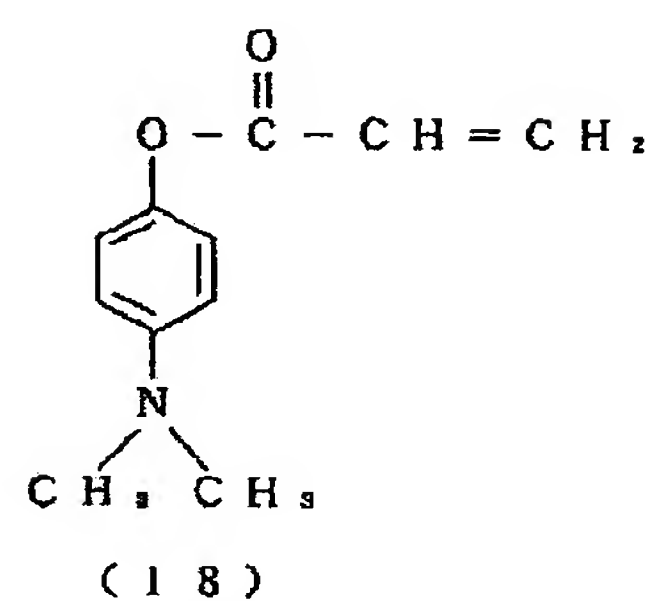
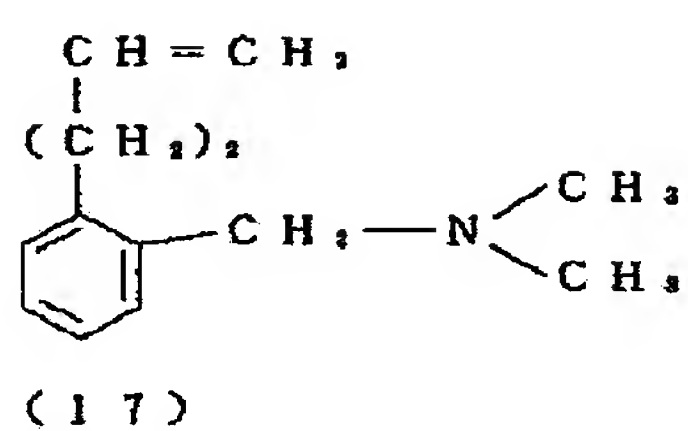
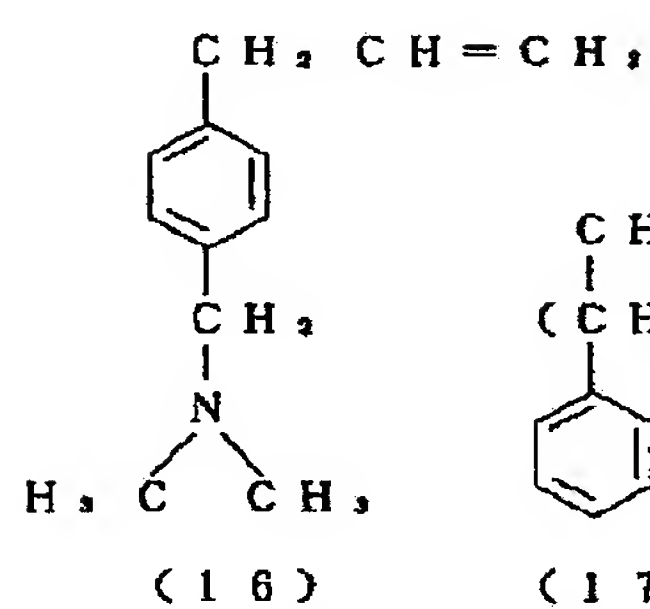
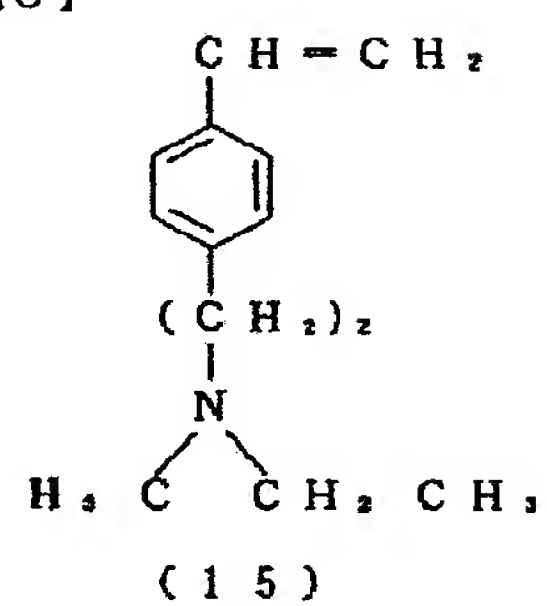
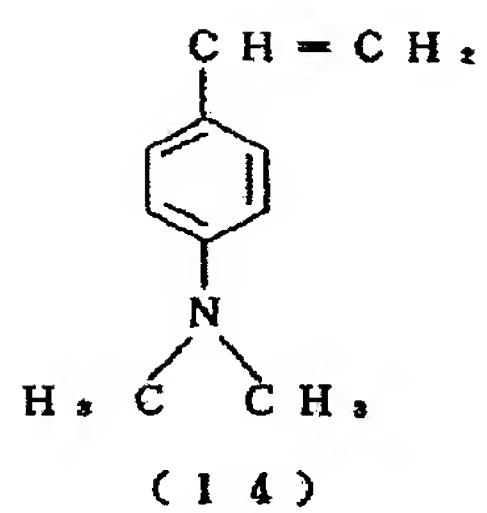
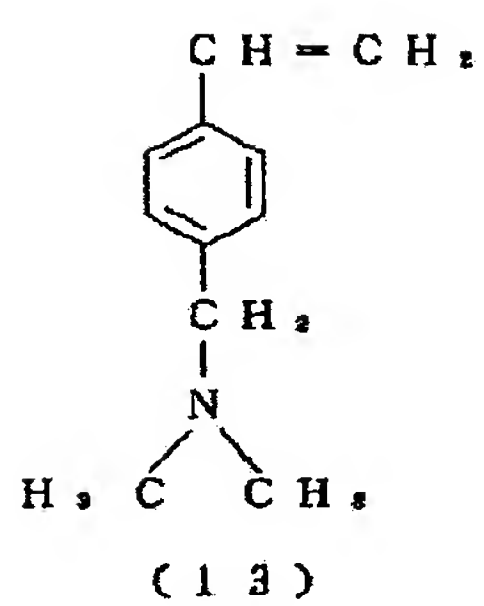
【0024】

【化5】



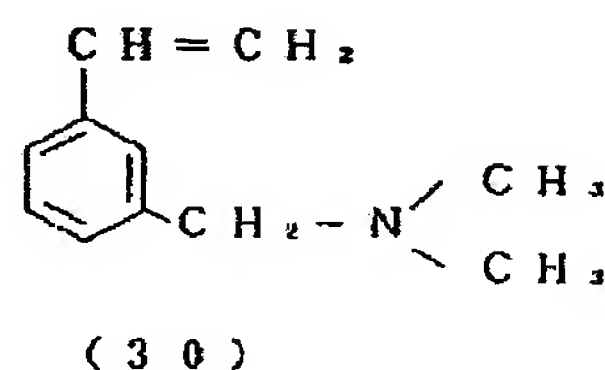
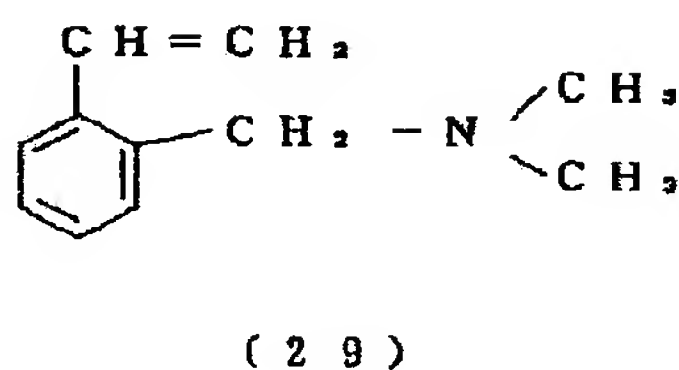
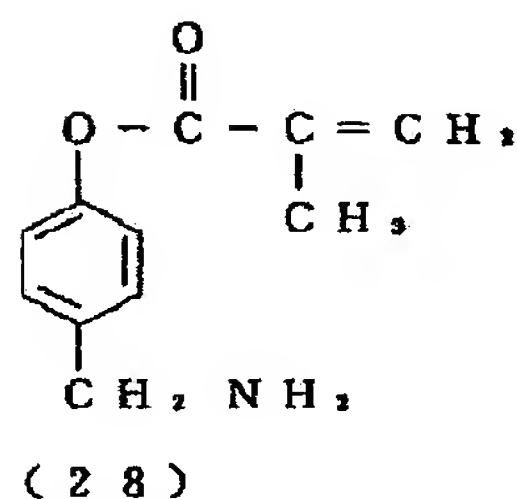
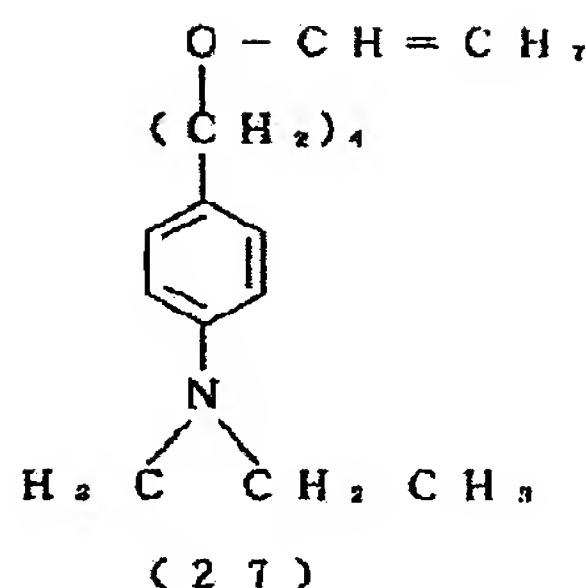
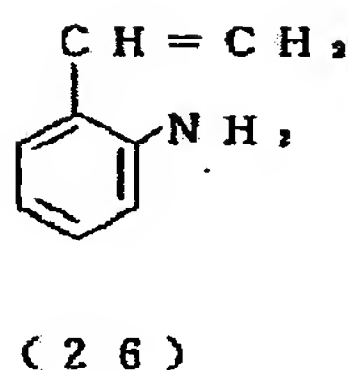
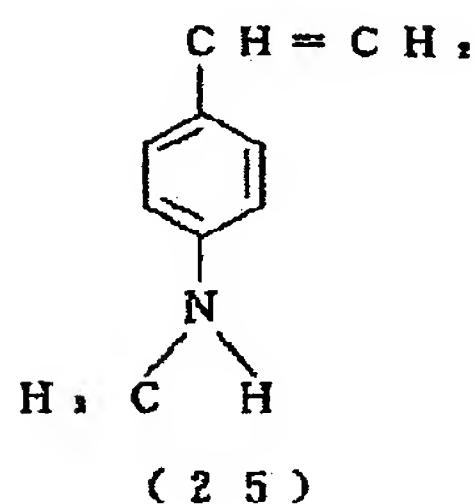
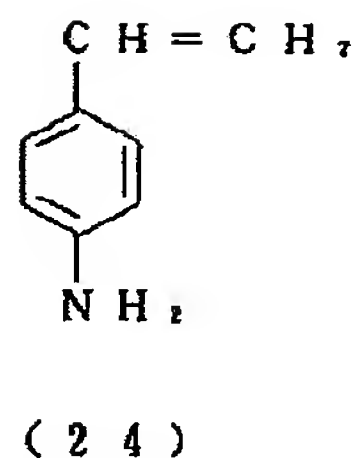
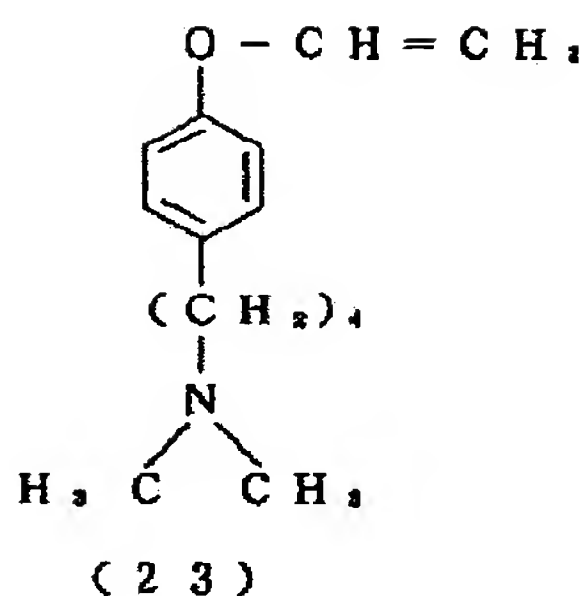
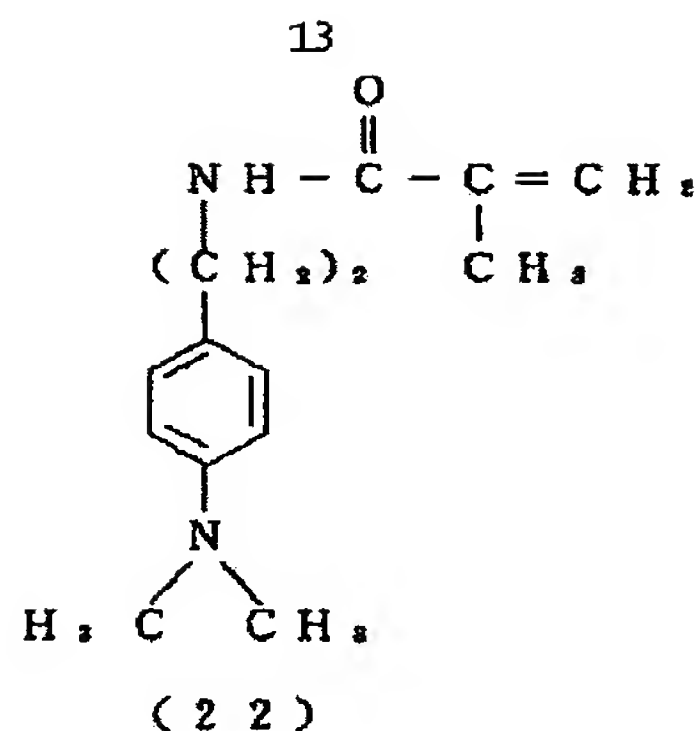
【0025】

* * 【化6】



【0026】

【化7】

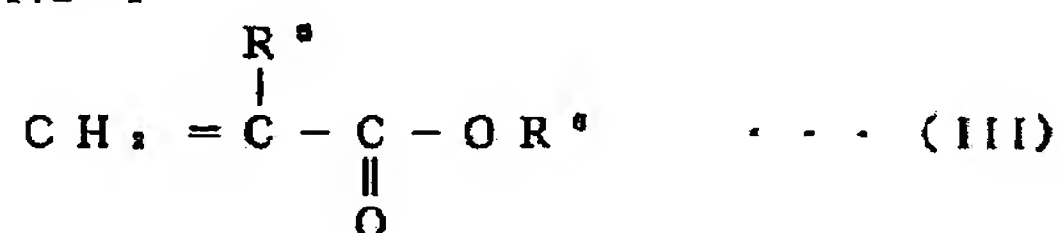


【0027】で表される化合物などが挙げられる。これらの単量体は単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよいが、これらの中で、重合体の化学的安定性及び重合体の製造しやすさなどの点から、特に

(1)、(2)及び(13)で示される化合物が好適である。一方、これらの単量体と共重合させる他のエチレン性不飽和単量体としては特に制限はなく、様々なものが挙げられるが、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、酢酸ビニル、ビニルクロリド、メチルビニルエーテル、N-ビニル-2-ピロリドン、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、さらには、一般式(III)

【0028】

【化8】



【0029】(式中、 R^5 は水素原子又はメチル基、 R^6 は炭素数1~6のアルキル基、シクロヘキシルエチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、N、N-ジメチル

30 アミノエチル基、2-ヒドロキシエチル基又は3-ヒドロキシプロピル基を示す。)で表される化合物などの中性又は塩基性の単量体を好ましく挙げることができる。これらのエチレン性不飽和単量体は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよいが、これらの中で、共重合体の化学的安定性及び共重合体の製造の容易さなどの点から、スチレン、アクリル酸及びメタクリル酸の炭素数1~6のアルキルエステルが特に好適である。共重合体を用いる場合は、一般式(I)及び/又は一般式(II)で表される単量体由来の単位の含有量は、
40 得られる蛍光変換膜の酸性水溶液によるエッチング処理が容易である点から、20モル%以上が好ましく、特に40モル%以上が好適である。

【0030】上記のようなアルカリ水溶液又は酸性水溶液に可溶な樹脂の重量平均分子量(Mw)は、各種状況に応じて選定すればよいが、通常1000~1000000の範囲で選ばれる。このMwが1000未満では蛍光変換膜の結晶性が高まり、膜の強度が充分でない(脆くなる)おそれがあり、また1000000を超えると溶剤に溶けにくくなり、蛍光変換膜を作製する際の溶剤の選択が困難となる上、蛍光変換膜のアルカリ性又は酸

性水溶液に対する溶解性が低下して、アルカリ性又は酸性水溶液によるエッチング性が低下する傾向がみられる。蛍光変換膜の強度、アルカリ性又は酸性水溶液によるエッチング性及び溶剤への溶解性などの面から、該樹脂の重量平均分子量は、特に10,000~100,000の範囲が好適である。

【0031】本発明においては、該非反応性樹脂として、アルカリ性又は酸性水溶液に可溶なものが用いられるが、このような樹脂としては、室温ないし80℃程度の温度において、アルカリ性又は酸性水溶液に溶解（溶解度0.1重量%以上）するものであればよい。このアルカリ水溶液に用いられるアルカリとしては、通常は水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物、炭酸ナトリウムや炭酸カリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドなどの第4級アンモニウム水酸化物などが挙げられる。アルカリ水溶液中のアルカリ濃度は、水素イオン濃度（pH）として7.0より大きいこと、あるいは0.1~10重量%程度であることが有利である。このようなアルカリ水溶液は、非腐食性、易廃棄性であって、取扱いが良好である。一方、酸性水溶液としては、例えば塩酸、臭化水素酸、硝酸、硫酸、炭酸などの無機酸（鉱酸）の水溶液、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸などの有機酸の水溶液、あるいはこれらの酸を二種以上含む混合酸の水溶液が挙げられるが、通常は塩酸水溶液及び酢酸水溶液が用いられる。また、濃度としては、水素イオン濃度（pH）として7.0未満か、あるいは0.01~50重量%程度の濃度のものが用いられる。上記のアルカリ性水溶液又は酸性水溶液には、蛍光変換膜への濡れ性を向上させるために、所望により界面活性剤を加えてもよい。

【0032】次に、本発明の蛍光変換フィルターを構成する蛍光変換膜の組成について説明する。緑色領域の蛍光を発する蛍光変換膜は、前記蛍光色素又は蛍光顔料と、前記光硬化型又は熱硬化型樹脂硬化物とにより構成される。一方、赤色領域の蛍光を発する蛍光変換膜は、前記蛍光色素又は蛍光顔料と、前記非反応性樹脂とにより構成される。この際、蛍光色素は、各樹脂1kg当たり、0.0001~1モルの割合で用いるのが好ましい。この量が0.0001モル未満では発光体から発光する光を十分に吸収させるために蛍光変換膜の厚さを100μm以上にすることが必要であり、高精細なパターンニング（エッチング）が困難となる。一方、1モルを超えると蛍光色素の濃度が高すぎて、色素間の会合が著しくなり、濃度消光が生じるおそれがある。発光体から発光する光の吸収性及び色素間の会合防止性などの面から、この蛍光色素は、バインダー樹脂1kg当たり、0.001~0.1モルの割合で用いるのが特に好ましい。また、蛍光色素を樹脂中に含有させた蛍光顔料においては、蛍光色素の量が、蛍光顔料中の樹脂1kg当たり、上記の割合になる

ようにした蛍光顔料、あるいは蛍光色素の量が、蛍光顔料中の樹脂に対して、好ましくは0.1~10重量%、より好ましくは、0.5~7重量%になるようにした蛍光顔料を用いるのがよい。モル比率の場合と同じ理由で、蛍光色素の量が0.1重量%未満では高精細なパターンニングが困難となる場合があり、また10重量%を超えると濃度消光が生じるおそれがある。

【0033】このような蛍光顔料を用いた場合には、蛍光顔料とバインダー樹脂の重量割合を1:20~4:1とするのが好ましい。より好ましくは1:10~3:7とする。1:20より蛍光顔料の割合が少なくなると、発光体から発光する光を十分に吸収させるために蛍光変換膜の厚さを100μm以上にすることが必要であり、4:1より蛍光顔料の割合が多くなると、アルカリ性又は酸性水溶液に可溶なバインダー樹脂成分が少なくなるので、結果的にはいずれの場合も蛍光変換膜を高精細にパターンニング（エッチング）することが困難となる。

【0034】次に、本発明の蛍光変換フィルターの構成について説明する。蛍光変換フィルターは、発光体から発する青色ないし青緑色領域の光1を吸収して緑色領域の蛍光を発する蛍光変換膜2と、赤色領域の蛍光を発する蛍光変換膜3とを、透明基板10上に、平面的に分離配置した構成を最低限の構成としている（図1）。なお、光1を透明基板10側から吸収させてもよい（図5）。さらに上記構成に加えて、緑色変換膜2、赤色変換膜3と透明基板10との間に、それぞれ緑色カラーフィルター4、赤色カラーフィルター5を配置することにより、それぞれの発光体から発光する緑色光12、赤色光13の色調整をして色純度を高めることもできる（図2）。なお、図5のように透明基板10側から光1を吸収させる場合には、カラーフィルター4及び5は、変換膜2及び3の上方（透明基板10と反対側）に配置する。また、緑色変換膜2、赤色変換膜3と並列に青色カラーフィルター6を設置して、発光体の発光色の色調整をして、色純度を高めることもできる（図3）。また、図4に示すように前記蛍光変換膜および/またはカラーフィルターの少なくとも間隙に、ブラックマトリックス7を配置し、有機EL素子の発光1の漏れ光を遮断して多色発光の一層の視認性を高めることもできる。さらに前記フィルター上に、必要に応じて透明な保護膜を積層してもよい。蛍光変換フィルターの各蛍光変換膜の膜厚は0.1μm~100μm、好ましくは1μm~60μmである。0.1μm未満だと蛍光色素又は蛍光顔料の濃度を極めて高くする必要があり、色素間の会合による濃度消光が生じて蛍光変換膜の蛍光性を失うので、発光体からの発光を効率よく変換することはできない。一方、100μmを超えると高精細に蛍光変換膜をパターンニングすることが困難となる。

【0035】次に、必要に応じて配置するカラーフィルターおよびブラックマトリックス、保護膜について説明

する。

(i) カラーフィルターおよびブラックマトリックス
本発明において必要に応じて用いられるカラーフィルターおよびブラックマトリックスは、たとえば、公知の材料を選んで、フォトリソグラフィ法または印刷法等の方法で所望の位置に所望のパターニングを行うことによって形成することができる。

(ii) 保護膜

本発明において、必要に応じて用いられる保護膜は、蛍光変換膜または必要に応じて配置するカラーフィルター（ブラックマトリックスを含む）の膜厚段差（凹凸）を平坦化するのみならず、外部からの光や薬品、溶剤等の化学的要因や衝撃等の物理的要因から蛍光変換膜を保護するために用いられる。その材料としては、透明な（可視光50%以上）材料であることが好ましい。具体的には、光硬化型樹脂及び／又は熱硬化型樹脂のように、アクリレート系、メタクリレート系の反応性ビニル基を有するものを挙げることができる。また、メラミン樹脂、フェノール樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、マレイン酸樹脂、ポリアミド樹脂のモノマー、オリゴマー、ポリマー、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリレート、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等の透明樹脂が挙げられる。

【0036】保護膜は、上記材料を、液状の場合はスピンコート、ロールコート、キャストディッピング等の方法で製膜し、光硬化型樹脂は光照射後必要に応じて熱硬化させ、熱硬化型は製膜後そのまま熱硬化させる。フィルム状の場合は、そのまま、粘着剤を塗布して貼着してもよい。保護膜の厚さは、0.5 μm から100 μm 程度が好ましく、蛍光変換膜と発光体とのギャップによる発光体の発光漏れを限りなく低減する（視野角の向上）ため、なるべく膜厚を小さくすることが好ましい。しかしながら、膜厚を小さくし過ぎると、蛍光変換膜の保護効果がなくなる。さらに透明基板については、たとえば、ガラス板、プラスチック板（ポリカーボネート、アクリル等）、プラスチックフィルム（ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルスルフィド等）、石英板などの透明な（可視光透過率50%以上）材料であることが好ましい。

【0037】次に、本発明の蛍光変換フィルターの製造方法について説明する。本発明の蛍光変換フィルターは、緑色領域の蛍光を発する蛍光変換膜を構成する前記蛍光色素又は蛍光顔料と、前記光硬化型又は熱硬化型樹脂組成物とを透明基板上にパターニングして、光又は熱処理によって硬化させて硬化物とする。次に、赤色領域の蛍光を発する蛍光変換膜を構成する前記蛍光色素又は蛍光顔料と、前記非反応性樹脂組成物とを、緑色領域の蛍光を発する蛍光変換膜のパターンに位置合わせて並列に

平面的分離配置されるようにパターニングする。パターニングの方法は印刷手法でもよいしフォトリソグラフィ法でもよいが高精細なパターンを得るには、フォトリソグラフィ法が一般的に用いられる。

【0038】本発明の製造方法は、フォトリソグラフィ法を利用した蛍光変換フィルターの製造方法である。具体的には、（1）青色ないし青緑色領域の光を吸収して、緑色領域の蛍光を発する蛍光色素又は蛍光顔料を溶解あるいは分散した光硬化型又は熱硬化型レジストを透明基板上に製膜して該レジスト膜を得る工程、（2）パターンのマスクを介して光硬化型レジスト膜を露光後、現像して光硬化型レジスト膜のパターンを形成する工程、（3）熱処理により光硬化型レジスト膜を硬化して、蛍光変換膜のパターンを形成する工程、（4）青色ないし青緑色領域の光を吸収して、赤色領域の蛍光を発する蛍光色素又は蛍光顔料を溶解あるいは分散した非反応性樹脂を上記（3）の工程を経た基板上に製膜して該非反応性樹脂膜を得る工程、（5）該非反応性樹脂膜上に、光可溶化型レジスト又は光硬化型レジスト膜を製膜して該レジスト膜を積層する工程、および、（6）パターンのマスクを介して光可溶化型レジスト又は光硬化型レジスト膜を露光後、現像して該レジスト膜のパターンを形成すると同時に又は後に、前記非反応性樹脂膜をエッチングする工程、を有する製造方法である。

【0039】（1）の工程においては、蛍光色素又は蛍光顔料を光硬化型レジストに、最終的に硬化物が前記蛍光変換膜の組成になるように溶解又は分散させる。光硬化型レジストは、前記光硬化型又は熱硬化型樹脂硬化物に記載した組成物を液状又はペースト状又はフィルム状にしたもので、市販の材料でもよい。次いで製膜は透明基板上に、液状のものはスピンコート、ロールコート、ディッピング、バーコート、キャストイング等の方法で行い、ペースト状のものは、スクリーン印刷等の印刷手法で行い、室温風乾から150℃程度までの熱処理にてレジスト乾燥膜を得る。フィルム状のものは透明基板上に貼り付けて、必要に応じて加熱して基板に密着させる。膜厚は、前記蛍光変換フィルターの説明にて記載したように0.1 μm ～100 μm 、好ましくは1 μm ～60 μm とする。

【0040】（2）の工程においては、レジスト膜上に所望の蛍光変換膜のパターンが得られるようなマスクを介し、コンタクト方式、プロキシミティー方式、投影方式等の方法により露光する。光源はレジスト膜によって異なるが、通常は高圧水銀灯を用いて紫外線を照射する。露光エネルギーはレジスト膜が現像液に対する溶解度が小さくなる量以上に与える。現像液は、露光されていない部分のレジスト膜が溶解するものを選ぶ。アクリル又はメタクリル酸系のレジスト膜に対しては、通常は、アルカリ性の水溶液が使われる（3）の工程においては、熱処理はレジスト膜のパターンが硬化して、溶媒

に不溶になる程度まで与えられるが、通常150℃～250℃程度の熱処理を行う。(4)の工程においては、蛍光色素又は蛍光顔料を非反応性樹脂に対して、前記蛍光変換膜の組成になるように溶解又は分散させる。前記非反応性樹脂を適当な溶媒に溶解又は分散して液状又はペースト状としてもよいし、乾燥膜としてフィルム状としてもよい。次いで製膜は(1)と同様に行う。(5)の工程においては、光可溶化型レジストまたは、光硬化型レジストは、市販の液状又はフィルム状の材料を用いる。光可溶化型レジストは通常ノボラック樹脂-ナフトキノンジアド系の材料が使われる。一方、光硬化型レジストは、光硬化型樹脂硬化物等について記載した組成物の材料が使われる。製膜の方法は(1)と同様に行う。(6)の工程においては、上記(2)の工程と同様に行うが、非反応性樹脂膜がレジスト膜を溶解させる現象液に溶解するならば、レジスト膜の現像と同時に非反応性樹脂膜をエッチングする。非反応性樹脂膜が、レジスト膜の現象液に溶解しないならばレジスト膜の現像の後に、非反応性樹脂膜が溶解するエッチャントにてエッチングする。なお、上記(2)、(6)の現像、エッチングは反応性イオンエッチング(RIE)のドライエッチングも適用できる。

【0041】以上のようにして蛍光変換フィルターを製作できるが、好ましくは(6)の工程に加えて、非反応性樹脂膜上に積層しているレジスト膜を適当な剥離液にて、剥離すると、レジスト膜の光吸収がなくなり蛍光変換効率が向上する。また、非反応性樹脂(膜)がアルカリ水溶液又は酸性水溶液に可溶であれば同じ水系のエッチャントが使用できるので、発火性がなく、取扱い容易で安全である。以上のような蛍光変換フィルターの製造法の利点は以下に示す。緑色領域の蛍光を発する蛍光変換膜パターンを溶剤不溶の硬化物とすることにより、次の赤色領域の蛍光を発する蛍光変換膜のパターニングにおいて先の蛍光変換膜を溶解させたり、膨潤させたり、汚したりせず、蛍光変換フィルターの欠陥を防止することができ、製造歩留りを高めることができる。また、赤色領域の蛍光を発する蛍光変換膜をパターニングする方法において、レジスト膜と蛍光変換膜とが層分離しているため、レジスト膜から発生するラジカル種又はイオン種によって、蛍光変換膜中の蛍光色素が脱色したり消光したりすることはない。

【0042】本発明における発光体としては、青色ないし青緑色領域の光を発するものであればよく、特に制限されず、例えばEL、LED、VFD、PDPなどの各素子を挙げることができるが、これらの素子の中で効率よく青色ないし青緑色領域の発光が可能な有機EL素子が好適である。発光体の種類が異なっても、平面的に分離配置をしたある一色の発光体と位置合わせをして所望の色の蛍光を発光できる蛍光変換膜を配置すれば、有機EL素子と同様に多色発光は可能である。この有機EL

素子は、基本的には一対の電極の間に発光層を挟持し、必要に応じ正孔注入層や電子注入層を介在させた構造を有している。具体的には、

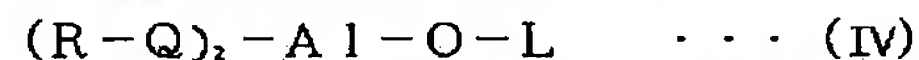
- (i) 陽極/発光層/陰極
- (ii) 陽極/正孔注入層/発光層/陰極
- (iii) 陽極/発光層/電子注入層/陰極
- (iv) 陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極

などの構造がある。

【0043】上記発光層は(1)電界印加時に、陽極又は正孔注入層により正孔を注入することができ、かつ陰極又は電子注入層より電子を注入することができる注入機能、(2)注入した電荷(電子と正孔)を電界の力で移動させる輸送機能、(3)電子と正孔の再結合の場を発光層内部に提供し、これを発光につなげる発光機能などを有している。ただし、正孔の注入されやすさと電子の注入されやすさに違いがあってもよく、また、正孔と電子の移動度で表される輸送機能に大小があってもよいが、どちらか一方の電荷を移動させる機能を有するものが好ましい。この発光層に用いられる発光材料の種類については特に制限はなく、従来有機EL素子における発光材料として公知のものを用いることができる。このような発光材料は主に有機化合物であり、具体的には所望の色調により、次の化合物が挙げられる。

【0044】青色ないし青緑色領域の発光を得るには、例えばベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系、ベンゾオキサゾール系などの蛍光増白剤、金属キレート化オキシノイド化合物、スチリルベンゼン系化合物を挙げることができる。また、芳香族ジメチリデン系化合物(欧州特許第388768号明細書、特開平3-231970号公報に開示のもの)も好ましく用いることができる。この芳香族ジメチリデン系化合物の例としては、1,4-フェニレンジメチリデン;4,4'-ビフェニレンジメチリデン;2,5-キシリレンジメチリデン;2,6-ナフチレンジメチリデン;1,4-p-テレフェニレンジメチリデン;4,4'-ビス(2,2-ジフェニルビニル)ビフェニル(DTBVB i);4,4'-ビス(2,2-ジフェニルビニル)ビフェニル(DPVB i)など及びこれらの誘導体が挙げられる。

【0045】さらに、特開平5-258862号公報などに記載されている一般式(IV)



(式中、Lはベンゼン環を含む炭素数6～24の炭化水素基、O-Lはフェノラート配位子、Qは置換8-キノリノラート配位子を示し、Rはアルミニウム原子に置換8-キノリノラート配位子が2個を上回り結合するのを立体的に妨害するように選ばれた8-キノリノラート環置換基を示す。)で表される化合物も挙げることができる。この化合物の例としては、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(p-フェニルフェノラート)アルミ

ニウム(III)(以下、PC-7)、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(1-ナフトラート)アルミニウム(III)(以下、PC-17)などが挙げられる。

【0046】その他、高効率の青色と緑色の混合発光を得るために、ホストである上記発光材料にドーパントを加えたもの(特開平6-9953号公報など)を挙げることができる。該ドーパントとしては、例えば青色領域ないし緑色領域の蛍光色素、具体的にはクマリン系あるいは上記のホストとして用いられるものと同様な蛍光色素などが挙げられる。特に、ホストとして芳香族ジメチリデン化合物の発光材料、好ましくはDPVBiと、ドーパントとしてジフェニルアミノスチリルアレーン骨格を有するもの、好ましくは1,4-ビス[4-(N,N-ジフェニルアミノ)スチリル]ベンゼン(DPAVB)との組合せを好ましく挙げることができる。上記材料を用いて発光層を形成する方法としては、例えば蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法などの公知の方法により薄膜化することにより形成することができるが、特に分子堆積膜であることが好ましい。ここで、分子堆積膜とは、該化合物の気相状態から沈着され形成された薄膜や、該化合物の熔融状態又は液相状態から固体化され形成された膜のことである。通常、この分子堆積膜はLB法により形成された薄膜(分子累積膜)と凝集構造、高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区別することができる。

【0047】また、この発光層は、特開昭57-51781号公報に記載されているように、樹脂などの結着材と共に上記発光材料を溶剤に溶かして溶液としたのち、これをスピンコート法などにより薄膜化して形成することができる。このようにして形成された発光層の膜厚については特に制限はなく、状況に応じて適宜選択することができるが、通常は5nm~5μmの範囲である。このEL素子における陽極としては、仕事関数の大きい(4eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としてはAuなどの金属、CuI、インジウムチンオキシド(ITO)、SnO₂、ZnOなどの導電性透明材料が挙げられる。該陽極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させ、フォトリソグラフィ法で所望の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度をあまり必要としない場合は(100μm以上程度)、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また、陽極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10nm~1μm、好ましくは10~200nmの範囲で選ばれる。

【0048】一方、陰極としては、仕事関数の小さい

(4eV以下)金属(電子注入性金属と称する)、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム(Al₂O₃)混合物、インジウム、リチウム/アルミニウム混合物、希土類金属などが挙げられる。これらの中で、電子注入性及び酸化などに対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えばマグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム(Al₂O₃)混合物、リチウム/アルミニウム混合物などが好適である。該陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、陰極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましく、膜厚は通常10nm~1μm、好ましくは50~200nmの範囲で選ばれる。なお、発光を透過させるため、有機EL素子の陽極又は陰極のいずれか一方が、透明又は半透明であれば発光効率が向上し好都合である。

【0049】次に、必要に応じて設けられる正孔注入層は、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、この正孔注入層を陽極と発光層の間に介在させることにより、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入され、そのうえ、発光層に陰極又は電子注入層より注入された電子は、発光層と正孔注入層の界面に存在する電子の障壁により、発光層内の界面に累積され発光効率が向上するなど発光性能の優れた素子となる。この正孔注入層の材料(以下、正孔注入材料という)については、前記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導伝材料において、正孔の電荷注入輸送材料として慣用されているものやEL素子の正孔注入層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

【0050】上記正孔注入材料は、正孔の注入、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物、無機物のいずれであってもよい。この正孔注入材料としては、例えばトリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ボリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体及びピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、また、導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマーなどが挙げられる。正孔注入材料としては、上記の

ものを使用することができるが、ポルフィリン化合物、芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

【0051】上記芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノフェニル; N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン(TPD); 2, 2-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)プロパン; 1, 1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン; N, N, N', N'-テトラ-*p*-トリル-4, 4'-ジアミノビフェニル; 1, 1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン; ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン; ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)フェニルメタン; N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(4-メトキシフェニル)-4, 4'-ジアミノビフェニル; N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル; 4, 4'-ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル; N, N, N-トリ(*p*-トリル)アミン; 4-(ジ-*p*-トリルアミノ)-4'-[4-(ジ-*p*-トリルアミノ)スチリル]スチルベン; 4-N, N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル)ベンゼン; 3-メトキシ-4'-N, N-ジフェニルアミノスチルベンゼン; N-フェニルカルバゾール、さらには、米国特許第5061569号明細書に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有するもの、例えば4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(NPD)、特開平4-308688号公報に記載されているトリフェニルアミンユニットが3つスターバースト型に連結された4, 4', 4''-トリ[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミン(MTDATA)などが挙げられる。

【0052】また、発光層の材料として示した前述の芳香族ジメチリデン系化合物、*p*型-Si, *p*型-SiCなどの無機化合物も正孔注入材料として使用することができる。この正孔注入層は、上記正孔注入材料を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法などの公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。正孔注入層の膜厚については特に制限はないが、通常は5nm~5μm程度である。この正孔注入層は、上記材料の一種又は二種以上からなる一層構造であってもよく、同一組成又は異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。さらに、必要に応じて用いられる電子注入層は、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよく、その材料としては従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用い

ることができる。

【0053】この電子注入層に用いられる材料(以下、電子注入材料という)の例としては、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ナフタレンペリレンなどの複素環テトラカルボン酸無水物、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体などが挙げられる。また、特開昭59-194393号公報に記載されている一連の電子伝達性化合物は、該公報では発光層を形成する材料として開示されているが、本発明者らが検討の結果、電子注入材料として用いることが分かった。さらに、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子注入材料として用いることができる。

【0054】また、8-キノリノール誘導体の金属錯体、例えばトリス(8-キノリノール)アルミニウム(A1q)、トリス(5, 7-ジクロロ-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5, 7-ジブromo-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)亜鉛(Znq)など、及びこれらの金属錯体の中心金属がIn, Mg, Cu, Ca, Sn, Ga又はPbに置き替わった金属錯体も、電子注入材料として用いることができる。その他、メタルフリー若しくはメタルフタロシアニン、又はそれらの末端がアルキル基やスルホン酸基などで置換されているものも、電子注入材料として好ましく用いることができる。また、発光層の材料として例示したジスチリルピラジン誘導体も、電子注入材料として用いることができるし、正孔注入層と同様に、*n*型-Si, *n*型-SiCなどの無機半導体も電子注入材料として用いることができる。

【0055】この電子注入層は、上記化合物を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法などの公知の薄膜化法により製膜して形成することができる。電子注入層としての膜厚は、特に制限はないが、通常は5nm~5μmの範囲で選ばれる。この電子注入層は、これらの電子注入材料一種又は二種以上からなる一層構造であってもよいし、あるいは、同一組成又は異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。次に、該有機EL素子を作製する好適な例を説明する。例として、前記の陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極からなるEL素子の作製法について説明すると、まず適当な基板上に、所望の電極物質、例えば陽極用物質からなる薄膜を、1μm以下、好ましくは10~200nmの範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陽極を作製する。次に、この

上に素子材料である正孔注入層、発光層、電子注入層の材料からなる薄膜を形成させる。

【0056】この薄膜化の方法としては、前記の如くスピンコート法、キャスト法、蒸着法などがあるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくいなどの点から、真空蒸着法が好ましい。この薄膜化に、この蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は、使用する化合物の種類、分子堆積膜の目的とする結晶構造、会合構造などにより異なるが、一般にボート加熱温度50～450℃、真空度 $10^{-5} \sim 10^{-3}$ Pa、蒸着速度0.01～10 50 nm/秒、基板温度-50～300℃、膜厚5 nm～5 μmの範囲で適宜選ぶことが望ましい。

【0057】これらの層の形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を、1 μm以下好ましくは50～200 nmの範囲の膜厚になるように、例えば蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陰極を設けることにより、所望のEL素子が得られる。この有機EL素子の作製は、一回の真空引きで一貫して正孔注入層から陰極まで作製するのが好ましいが、作製順序を逆にして、陰極、電子注入層、発光層、正孔注入層、陽極の順に作製することも可能である。このようにして得られたEL素子に、直流電圧を印加する場合には、陽極を+、陰極を-の極性として電圧5～40 V程度を印加すると、発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れずに発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加する場合には、陽極が+、陰極が-の状態になったときのみ発光する。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

【0058】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

製造例1（発光体として青色発光有機EL素子の作製）

25 mm×75 mm×1.1 mmのガラス基板（コーニング7059）上全面にスパッタリングにより、120 nmの膜厚でITO膜を成膜後、ノボラック/キノンジアジド系の光可溶化型すなわちポジ型レジスト（富士ハントエレクトロニクステクノロジー社製HPR204）をスピンコートして積層し、80℃で乾燥後、ガラス基板内15 mm×50 mm□領域にITOベタパターンが得られるマスクを介して100 mJ/cm² で高圧水銀灯を光源としたコンタクト露光を行い、さらに2.38% TMAH（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド）で現像、130℃でベーク後、臭化水素酸水溶液で露出したITO膜をエッチングし、最後にポジ型レジストを剥離して有機EL素子の陽極となるITOパターンを得た。

【0059】次に、この基板をIPA洗浄、UV洗浄した後、蒸着装置（日本真空技術製）の基板ホルダーに固定した。蒸着源は、モリブデン製の抵抗加熱ボートに正孔注入材料としてMTDATA及びNPD、発光材料と

してDPVBi、電子注入材料としてAlqをそれぞれ仕込み、陰極の第二金属としてAgをタングステン製フィラメントに、陰極の電子注入性金属としてMgをモリブデン製ボートに装着した。その後、真空槽を 5×10^{-7} torrまで減圧後、以下の順序で順次積層していった。正孔注入層から陰極まで途中で真空を破らず一回の真空引きでおこなった。まず正孔注入層としては、MTDATAを蒸着速度0.1～0.3 nm/s、膜厚60 nm、NPDを蒸着速度0.1～0.3 nm/s、膜厚20 nm、発光層としてはDPVBiを蒸着速度0.1～0.3 nm/s、膜厚50 nm、電子注入層としては、Alqを蒸着速度0.1～0.3 nm/s、膜厚20 nm、陰極としては、ITO陽極パターンと交差するようにガラス基板内15 mm×50 mm□領域にマスクを介してMgとAgを同時蒸着した。すなわち、Mgは、蒸着速度1.3～1.4 nm/s、Agは、蒸着速度0.1 nm/sで膜厚を200 nmとした。このようにして、有機EL素子を作製し、陽極と陰極に直流12 Vの電圧を印加すると、陽極と陰極の交差部分が発光した。発光輝度は、色彩色差計（ミノルタ製CS100）にて200 cd/m²、CIE色度座標はx=0.16、y=0.15で青色の発光であることを確認した。

【0060】実施例1

100 mm×100 mm×1.1 mm厚の透明基板（ジオマテック製青板ガラス）上に、カーボンブラック含有光硬化型レジスト（富士ハントエレクトロニクステクノロジー社製CK2000）をスピンコートし、80℃でベーク後、さらにポリビニルアルコールの酸素遮断膜（富士ハントエレクトロニクステクノロジー社製CP）をスピンコートし、80℃でベークした。次に、基板を高圧水銀灯を光源とするコンタクト式露光機にセットし、50 μmライン250 μmギャップのストライプパターンが得られるマスクを介して、100 mJ/cm²（365 nm）で露光した。さらに、1 N炭酸ナトリウム水溶液で現像後、200℃ポストベークして、ブラックマトリックス（膜厚1.5 μm）を得た。次に、①蛍光色素として0.02 mol/kg（対固形分）となる割合のクマリン6を0.33 gと、②蛍光顔料としてベンゾグアナミン樹脂に対して2重量%のソルベントイエロー116および6重量%のソルベントイエロー44を予め練りこんだもの（ナフタルイミド系蛍光顔料）を固形分に対して30重量%となる量14.1 gと、③アクリレート系の光硬化型レジスト（日本合成ゴム社製JNPC06、固形分38重量%）85.6 gとを混合した溶液100 g（固形分47重量%）を調製する。

【0061】この溶液を前記基板上にスピンコートし、80℃でベーク後、次に、基板を高圧水銀灯を光源とするコンタクト式露光機にセットし、280 μmライン620 μmギャップのストライプパターンが得られるマスクをブラックマトリックスに位置合わせして、300 m

料)を固形分に対して30重量%となる量10.5gと、
 ③非反応性樹脂として重量平均分子量(Mw)40,000のポリ(2-ビニルピリジン)17.5gと、④エチルセロソルブアセテート65gとを混合した溶液(固形分35重量%)100gを調製した。この溶液を先の基板上にスピンコートして、80℃でベーク後、次に、この膜上に環化ゴム系の光硬化型レジスト(富士ハントエレクトロニクステクノロジー社製IC28-T3)をスピンコートし、80℃でベークしてレジスト膜を積層した。次いで、基板を高圧水銀灯を光源とするコンタクト式露光機にセットし、280μmライン620μmギャップのストライプパターンが得られるマスクを先に形成した蛍光変換膜パターンに隣接する位置に合わせて、100mJ/cm²(365nm)でレジスト膜を露光した。さらに、キシレン系溶剤(富士ハントエレクトロニクステクノロジー社製WNRD)でレジスト膜を現像した後、20重量%酢酸水溶液にて露出した蛍光顔料と非反応性樹脂からなる膜をエッチングした。この結果、蛍光変換膜のパターンE(膜厚21.5μm)を得た。

【0067】ここで、製造例1で作製した発光体の有機EL素子と蛍光変換膜パターンAを重ねると、実施例1と同様の結果が得られ、一方、発光体の有機EL素子と蛍光変換膜パターンEを重ねると、蛍光変換膜から発光する輝度は、有機EL素子の輝度200cd/m²に対して60cd/m²(変換効率30%)が得られ、CIE色度座標はx=0.61、y=0.32で赤色(レッド)の発光がでていることを観測した。すなわち、発光体の有機EL素子から発する青色領域の光を吸収して緑色領域の蛍光を発する蛍光変換膜と赤色領域の蛍光を発する蛍光変換膜を透明基板上(ブラックマトリックス付き)に300μmピッチの高精細に平面的に分離配置した蛍光変換フィルターが作製でき、発光体の青色光をそのまま透過させることにより、三原色の多色発光が可能となった。

【0068】製造例2(発光体として青緑色発光有機EL素子の作製)

25mm×75mm×1.1mmのガラス基板(コーニング7059)上全面にスパッタリングにより、120nmの膜厚でITO膜を成膜後、光可溶化型レジストであるノボラック/キノンジアジド系のポジ型レジスト(富士ハントエレクトロニクステクノロジー社製HPR204)をスピンコートして積層し、80℃で乾燥後、ガラス基板内15mm×50mm□領域にITOベタパターンが得られるマスクを介して100mJ/cm²で高圧水銀灯を光源としたコンタクト露光を行い、さらに2.38%TMAH(テトラメチルアンモニウムヒドロキシド)で現像、130℃でベーク後、臭化水素酸水溶液で露出したITO膜をエッチングし、最後に光可溶化型レジストを剥離して有機EL素子の陽極となるITOパターンを得た。次に、この基板をIPA洗浄、UV洗浄し

た後、蒸着装置(日本真空技術製)の基板ホルダーに固定した。蒸着源は、モリブデン製の抵抗加熱ボートに正孔注入材料としてMTDATA及びNPD、発光材料としてDPVBi、ドーパントとしてDPAVB、電子注入材料としてAlqをそれぞれ仕込み、陰極の第二金属としてAgをタンガステン製フィラメントに、陰極の電子注入性金属としてMgをモリブデン製ボートに装着した。

【0069】その後、真空槽を 5×10^{-7} torrまで減圧後、以下の順序で順次積層していった。正孔注入層から陰極まで途中で真空を破らず一回の真空引きでおこなった。まず正孔注入層としては、MTDATAを蒸着速度0.1~0.3nm/s、膜厚60nm、NPDを蒸着速度0.1~0.3nm/s、膜厚20nm、発光層としてはDPVBiを蒸着速度0.1~0.3nm/s、DPAVBを蒸着速度0.05nm/sで同時蒸着して併せて膜厚40nm(ホスト材料に対するドーパントの重量比は、1.2から1.6)とし、電子注入層としては、Alqを蒸着速度0.1~0.3nm/s、膜厚20nm、陰極としては、ITO陽極パターンと交差するようにガラス基板内15mm×50mm□領域にマスクを介してMgとAgを同時蒸着した。すなわち、Mgは、蒸着速度1.3~1.4nm/s、Agは、蒸着速度0.1nm/sで膜厚を200nmとした。このようにして、有機EL素子を作製し、陽極と陰極に直流8Vの電圧を印加すると、陽極と陰極の交差部分が発光した。発光輝度は、色彩色差計(ミノルタ製CS100)にて200cd/m²、CIE色度座標はx=0.16、y=0.24で製造例1よりも緑がかった青緑色の発光であることを確認した。

【0070】実施例4

実施例1の透明基板上にブラックマトリックスを形成した基板上に、銅フタロシアニン含有光硬化型レジスト(富士ハントエレクトロニクステクノロジー社製CK2000)をスピンコートし、80℃でベーク後、さらにポリビニルアルコールの酸素遮断膜(富士ハントエレクトロニクステクノロジー社製CP)をスピンコートし、80℃でベークした。次に、基板を高圧水銀灯を光源とするコンタクト式露光機にセットし、280μmライン620μmギャップのストライプパターンが得られるマスクをブラックマトリックスに位置合わせして、100mJ/cm²(365nm)で露光した。さらに、1N炭酸ナトリウム水溶液で現像後、200℃ポストベークして、青色カラーフィルター(膜厚0.7μm)を得た。以下、実施例1と同様に蛍光変換膜を平面的に分離配置し、蛍光変換フィルターが作製できた。

【0071】ここで、製造例2で作製した発光体の有機EL素子と蛍光変換膜パターンAを重ねると、蛍光変換膜から発光する輝度は、色彩色差計により、有機EL素子の輝度200cd/m²に対して180cd/m²(変換効率90%)が得られ、CIE色度座標はx=

0.24、 $y=0.62$ で黄味がかった緑色（イエロイシュグリーン）の発光がでていることを観測した。一方、発光体の有機EL素子と蛍光変換膜パターンBを重ねると、蛍光変換膜から発光する輝度は、有機EL素子の輝度 200cd/m^2 に対して 50cd/m^2 （変換効率25%）が得られ、CIE色度座標は $x=0.62$ 、 $y=0.32$ で赤色（レッド）の発光がでていることを観測した。また、発光体の有機EL素子と青色カラーフィルターを重ねると、カラーフィルターを透過する輝度は、有機EL素子の輝度 200cd/m^2 に対して 86cd/m^2 （変換効率43%）が得られ、CIE色度座標は $x=0.13$ 、 $y=0.16$ で青色（ブルー）純度の高まった発光がでていることを観測した。すなわち、発光体の有機EL素子から発する青色領域の光を吸収して緑色領域の蛍光を発する蛍光変換膜と赤色領域の蛍光を発する蛍光変換膜、および青色カラーフィルターを透明基板上（ブラックマトリックス付き）に $300\mu\text{m}$ ピッチの高精細に平面的に分離配置した蛍光変換フィルターが作製でき、三原色の多色発光が可能となった。

【0072】実施例5

次に、①蛍光色素として 0.03mol/kg （対固形分）のクマリン7を 0.47g と、②実施例1のナフタルイミド系蛍光顔料を固形分に対して30重量%となる量 14.1g と、③アクリレート系の光硬化型レジスト 86.6g （日本合成ゴム社製JNPC06、固形分38重量%）を混合した溶液（固形分47重量%） 101g を調製する。この溶液を実施例4のブラックマトリックスおよび青色カラーフィルターを作製した基板上にスピンコートし、 80°C でベーク後、次に、基板を高圧水銀灯を光源とするコンタクト式露光機にセットし、 $280\mu\text{m}$ ライン $620\mu\text{m}$ ギャップのストライプパターンが得られるマスクをブラックマトリックスに位置合わせして、 300mJ/cm^2 （ 365nm ）で露光した。さらに、2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像後、 200°C でポストベークして、蛍光変換膜のパターンF（膜厚 $5.0\mu\text{m}$ ）を得た。

【0073】次に、①蛍光顔料として先のナフタルイミド系蛍光顔料を固形分に対して20重量%となる量 7g と、②ベンゾグアナミン樹脂に対して4重量%のベシックバイオレット11および4重量%のローダミン6Gを予め練りこんだもの（ローダミン系蛍光顔料）を固形分に対して30重量%となる量 10.5g と、③非反応性樹脂として重量平均分子量（Mw） $34,000$ のメチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体（メチルメタクリレート単位：メタクリル酸単位モル比=75：25） 17.5g と、④エチルセロソルブアセテート 65g とを混合した溶液（固形分35重量%） 100g を調製した。この溶液を先の基板上にスピンコートして、 80°C でベーク後、次に、この膜上にアクリレート系の光硬化型レジスト（新日鉄化学社製V259PA）をスピンコ

ートし、 80°C でベークしてレジスト膜を積層した。次いで、基板を高圧水銀灯を光源とするコンタクト式露光機にセットし、 $280\mu\text{m}$ ライン $620\mu\text{m}$ ギャップのストライプパターンが得られるマスクを先に形成した蛍光変換膜パターンに隣接する位置に合わせて、 300mJ/cm^2 （ 365nm ）でレジスト膜を露光した。さらに、2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液でレジスト膜を現像と同時に露出した蛍光顔料と非反応性樹脂からなる膜をエッチングして、蛍光変換膜のパターンG（膜厚 $24.0\mu\text{m}$ ）を得た。

【0074】ここで、製造例1で作製した発光体の有機EL素子と蛍光変換膜パターンFを重ねると、蛍光変換膜から発光する輝度は、色彩色差計により、有機EL素子の輝度 200cd/m^2 に対して 175cd/m^2 （変換効率88%）が得られ、CIE色度座標は $x=0.26$ 、 $y=0.61$ で黄味がかった緑色（イエロイシュグリーン）の発光がでていることを観測した。一方、発光体の有機EL素子と蛍光変換膜パターンGを重ねると、蛍光変換膜から発光する輝度は、有機EL素子の輝度 200cd/m^2 に対して 40cd/m^2 （変換効率20%）が得られ、CIE色度座標は $x=0.62$ 、 $y=0.31$ で赤色（レッド）の発光がでていることを観測した。すなわち、発光体の有機EL素子から発する青色領域の光を吸収して緑色領域の蛍光を発する蛍光変換膜と赤色領域の蛍光を発する蛍光変換膜、および青色カラーフィルターを透明基板上（ブラックマトリックス付き）に $300\mu\text{m}$ ピッチの高精細に平面的に分離配置した蛍光変換フィルターが作製でき、三原色の多色発光が可能となった。

【0075】実施例6

実施例4のブラックマトリックスおよび青色カラーフィルターを作製した基板上に、実施例1と同様に、蛍光変換膜パターンAを作製した。次に、①蛍光顔料として先のナフタルイミド系蛍光顔料を固形分に対して20重量%となる量 7g と、②ベンゾグアナミン樹脂に対して4重量%のローダミン110および4重量%のローダミン6Gを予め練りこんだもの（ローダミン系蛍光顔料）を固形分に対して30重量%となる量 10.5g と、③非反応性樹脂として重量平均分子量（Mw） $60,000$ のポリ（p-N,N-ジメチルアミノスチレン） 17.5g と、④エチルセロソルブアセテート 65g とを混合した溶液（固形分35重量%） 100g を調製した。以下実施例1と同様にして、蛍光変換膜のパターンHを作製した（膜厚 $20.1\mu\text{m}$ ）。発光体の有機EL素子と蛍光変換膜パターンHを重ねると、蛍光変換膜から発光する輝度は、有機EL素子の輝度 200cd/m^2 に対して 45cd/m^2 （変換効率23%）が得られ、CIE色度座標は $x=0.61$ 、 $y=0.31$ で赤色（レッド）の発光がでていることを観測した。すなわち、発光体の有機EL素子から発する青色領域の光を吸収して緑色領域の蛍

光を発する蛍光変換膜と赤色領域の蛍光を発する蛍光変換膜、および青色カラーフィルターを透明基板上（ブラックマトリックス付き）に $300\mu\text{m}$ ピッチの高精細に平面的に分離配置した蛍光変換フィルターが作製でき、三原色の多色発光が可能となった。

【0076】実施例7

実施例4のブラックマトリックスおよび青色カラーフィルターを作製した基板上に、実施例1と同様に、蛍光変換膜のパターンAを作製した。次に、①蛍光顔料として先のナフタルイミド系蛍光顔料を固形分に対して20重量%となる量7gと、②ベンゾグアナミン樹脂に対して4重量%のローダミン110および4重量%のローダミン6Gを予め練りこんだもの（ローダミン系蛍光顔料）を固形分に対して30重量%となる量10.5gと、③非反応性樹脂として重量平均分子量（Mw）110,000の2-ビニルピリジーン-スチレン共重合体（2-ビニルピリジーン単位：スチレン単位モル比=70：30）17.5gと、④エチルセロソルブアセテート65gとを混合した溶液（固形分35重量%）100gを調製した。以下実施例1と同様にして、蛍光変換膜のパターンIを作製した（膜厚 $21.3\mu\text{m}$ ）。

【0077】発光体の有機EL素子と蛍光変換膜パターンIを重ねると、蛍光変換膜から発光する輝度は、有機EL素子の輝度 $200\text{cd}/\text{m}^2$ に対して $44\text{cd}/\text{m}^2$ （変換効率22%）が得られ、CIE色度座標は $x=0.61$ 、 $y=0.32$ で赤色（レッド）の発光がでていることを観測した。すなわち、発光体の有機EL素子から発する青色領域の光を吸収して緑色領域の蛍光を発する蛍光変換膜と赤色領域の蛍光を発する蛍光変換膜、および青色カラーフィルターを透明基板上（ブラックマトリックス付き）に $300\mu\text{m}$ ピッチの高精細に平面的に分離配置した蛍光変換フィルターが作製でき、三原色の多色発光が可能となった。

【0078】実施例8

①蛍光色素として $0.02\text{mol}/\text{kg}$ （対固形分）のクマリン6を0.34gと、②蛍光顔料としてベンゾグアナミン樹脂に対して2重量%のソルベントイエロー116および6重量%のソルベントイエロー44を予め練りこんだもの（ナフタルイミド系蛍光顔料）を固形分に対して30重量%となる量14.6gと、③エポキシ系の一液熱硬化型樹脂のインキ（帝国インキ社製セリコールMEG、固形分40重量%）85.1gとを混合した溶液100g（固形分49重量%）を調製した。この溶液を実施例4のブラックマトリックスおよび青色カラーフィルターを作製した基板上に、 $280\mu\text{m}$ ライン $620\mu\text{m}$ ギャップのストライプパターンが得られるスクリーン印刷用マスクをブラックマトリックスに位置合わせして、前記溶液をスクリーン印刷し、その後 150°C でベークして、熱硬化させ、蛍光変換膜のパターンJ（膜厚 $7.1\mu\text{m}$ ）を得た。次に、①蛍光顔料として先のナフタルイミ

ド系蛍光顔料を固形分に対して15重量%となる量7.5gと、②ベンゾグアナミン樹脂に対して4重量%のベーシックバイオレット11および4重量%のローダミン6Gを予め練りこんだもの（ローダミン系蛍光顔料）を固形分に対して23重量%となる量11.5gと、③非反応性樹脂として重量平均分子量（Mw）20,000のポリ塩化ビニル31.0gと、④エチルセロソルブアセテート50gとを混合した溶液（固形分50重量%）100gを調製した。この溶液を、 $280\mu\text{m}$ ライン $620\mu\text{m}$ ギャップのストライプパターンが得られるスクリーン印刷用マスクを先に形成した蛍光変換膜パターンJに隣接する位置に合わせて、前記溶液をスクリーン印刷し、その後 80°C でベークし、蛍光変換膜のパターンK（膜厚 $22.1\mu\text{m}$ ）を得た。

【0079】ここで、製造例2で作製した発光体の有機EL素子と蛍光変換膜パターンJを重ねると、蛍光変換膜から発光する輝度は、色彩色差計により、有機EL素子の輝度 $200\text{cd}/\text{m}^2$ に対して $160\text{cd}/\text{m}^2$ （変換効率80%）が得られ、CIE色度座標は $x=0.28$ 、 $y=0.62$ で黄味がかった緑色（イエロイシュグリーン）の発光がでていることを観測した。一方、発光体の有機EL素子と蛍光変換膜パターンKを重ねると、蛍光変換膜から発光する輝度は、有機EL素子の輝度 $200\text{cd}/\text{m}^2$ に対して $50\text{cd}/\text{m}^2$ （変換効率25%）が得られ、CIE色度座標は $x=0.60$ 、 $y=0.31$ で赤色（レッド）の発光がでていることを観測した。すなわち、発光体の有機EL素子から発する青色領域の光を吸収して緑色領域の蛍光を発する蛍光変換膜と赤色領域の蛍光を発する蛍光変換膜、および青色カラーフィルターを透明基板上（ブラックマトリックス付き）に $300\mu\text{m}$ ピッチの高精細に平面的に分離配置した蛍光変換フィルターが作製でき、三原色の多色発光が可能となった。

【0080】比較例1

実施例1の基板上に、実施例1と同様にして蛍光変換膜のパターンAを得た。次に、①蛍光顔料として先のナフタルイミド系蛍光顔料を固形分に対して20重量%となる量7gと、②ベンゾグアナミン樹脂に対して4重量%のベーシックバイオレット11および4重量%のローダミン6Gを予め練りこんだもの（ローダミン系蛍光顔料）を固形分に対して30重量%となる量10.5gと、③アクリレート系の光硬化型レジスト（日本合成ゴム社製JNPC06、固形分38重量%）46.1gと、④エチルセロソルブアセテート36.4gとを混合した溶液（固形分35重量%）100gを調製する。この溶液を先の基板上にスピンコートし、 80°C でベーク後、次に、基板を高圧水銀灯を光源とするコンタクト式露光機にセットし、 $280\mu\text{m}$ ライン $620\mu\text{m}$ ギャップのストライプパターンが得られるマスクを先に形成した蛍光変換膜パターンに隣接する位置に合わせて、 300mJ

／ cm^2 （365nm）で露光した。さらに、2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像後、200℃ポストベークして、蛍光変換膜のパターンL（膜厚21.1 μm ）を得た。

【0081】ここで、製造例1で作製した発光体の有機EL素子と蛍光変換膜パターンAを重ねると、蛍光変換膜から発光する輝度は、色彩色差計により、有機EL素子の輝度200 cd/m^2 に対して184 cd/m^2 （変換効率92%）が得られ、CIE色度座標は $x=0.25$ 、 $y=0.62$ で黄味がかった緑色（イエロイシュグリーン）の発光がでていることを観測した。一方、発光体の有機EL素子と蛍光変換膜パターンLを重ねると、蛍光変換膜から発光する輝度は、有機EL素子の輝度200 cd/m^2 に対して66 cd/m^2 （変換効率10%）が得られ、CIE色度座標は $x=0.61$ 、 $y=0.32$ で赤色（レッド）の発光がでていることを観測した。すなわち、発光体の有機EL素子から発する青色領域の光を吸収して緑色領域の蛍光を発する蛍光変換膜と赤色領域の蛍光を発する蛍光変換膜を透明基板上（ブラックマトリックス付き）に300 μm ピッチの高精細に平面的に分離配置した蛍光変換フィルターが作製できたが、赤色変換膜に光または熱硬化型樹脂を用いたので、実施例1に比べて発光体の青色の発光を効率よく赤色に変換することはできなかった。

【0082】比較例2

次に、①蛍光色素として0.03 mol/kg （対固形分）のクマリン7を0.35 g と、②実施例1のナフタルイミド系蛍光顔料を固形分に対して30重量%となる量10.5 g と、③非反応性樹脂として重量平均分子量（Mw）40,000のポリ（2-ビニルピリジン）24.5 g と、④エチルセロソルブアセテート64.65 g とを混合した溶液（固形分35重量%）100 g を調製した。この溶液を実施例4のブラックマトリックスおよび青色カラーフィルターを作製した基板上にスピンコートし、80℃でベーク後、次に、この膜上にノボラック樹脂-ナフトキノンジアジド系の光可溶型レジスト（富士ハントエレクトロニクステクノロジー社製HPR204）をスピンコートし、80℃でベークしてレジスト膜を積層した。次いで、基板を高圧水銀灯を光源とするコンタクト式露光機にセットし、280 μm ライン620 μm ギャップのストライプパターンが得られるマスクをブラックマトリックスに位置合わせして、100 mJ/cm^2 （365nm）でレジスト膜を露光した。さらに、2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液でレジスト膜を現像後、20重量%酢酸水溶液にて露出した蛍光顔料と非反応性樹脂からなる膜をエッチングして、2%水酸化ナトリウム水溶液にて積層しているレジスト膜を剥離した。この結果、蛍光変換膜のパターンN（膜厚8.0 μm ）を得た。

【0083】次に、①蛍光顔料として先のナフタルイミ

ド系蛍光顔料を固形分に対して20重量%となる量7 g と、②ベンゾグアナミン樹脂に対して4重量%のベシックバイオレット11および4重量%のローダミン6Gを予め練りこんだもの（ローダミン系蛍光顔料）を固形分に対して30重量%となる量10.5 g と、③非反応性樹脂として重量平均分子量（Mw）40,000のポリ（2-ビニルピリジン）17.5 g と、④エチルセロソルブアセテート65 g とを混合した溶液（固形分35重量%）100 g を調製した。この溶液を先の基板上にスピンコートした結果、先に形成した蛍光変換膜のパターンがこの溶液にて浸食され溶けてしまった。その結果、目的の蛍光変換フィルターを作製することはできなかった。

【0084】

【発明の効果】本発明の蛍光変換フィルターは、発光体から発する青色ないし青緑色領域の光を高効率に、バランスよく緑色領域又は赤色領域の発光に変換でき、例えば発光型のマルチカラー又はフルカラーディスプレイ、表示パネル、バックライトなど、民生用や工業用の表示機器に好適に用いられる。また、本発明の蛍光変換フィルターの製造方法によれば、該蛍光変換フィルターを欠陥無く、安全に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の蛍光変換フィルターに発光体から発する光を透過させた場合の断面図である。

【図2】 緑色及び赤色カラーフィルターを配置した本発明の蛍光変換フィルターの断面図である。

【図3】 青色カラーフィルターを配置した本発明の蛍光変換フィルターに発光体から発する光を透過させた場合の断面図である。

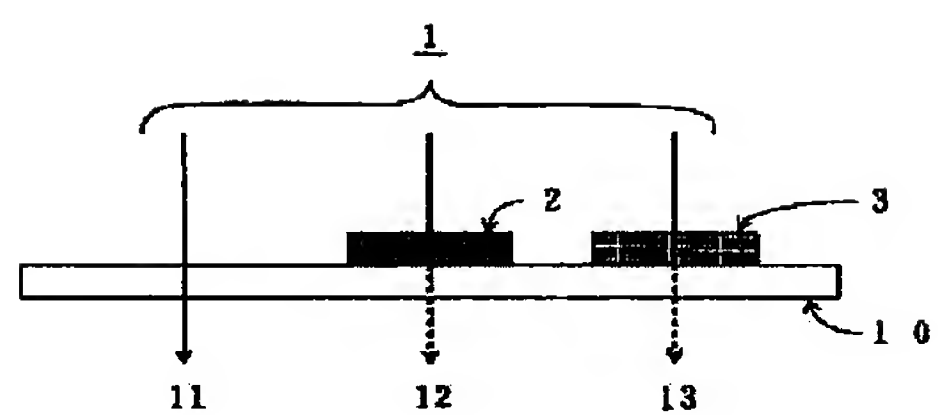
【図4】 青色カラーフィルター及びブラックマトリックスを配置した本発明の蛍光変換フィルターの断面図である。

【図5】 本発明の蛍光変換フィルターに発光体から発する光を透明基板側から透過させた場合の断面図である。

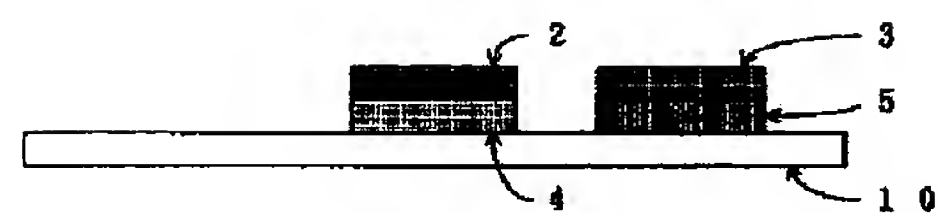
【符号の説明】

- 1・・・ 発光体から発する青色ないし青緑色領域の光
- 2・・・ 緑色領域の蛍光を発する蛍光変換膜
- 3・・・ 赤色領域の蛍光を発する蛍光変換膜
- 4・・・ 緑色カラーフィルター
- 5・・・ 赤色カラーフィルター
- 6・・・ 青色カラーフィルター
- 7・・・ ブラックマトリックス
- 10・・・ 透明基板
- 11・・・ 青色ないし青緑色光
- 12・・・ 緑色光
- 13・・・ 赤色光
- 14・・・ 青色光

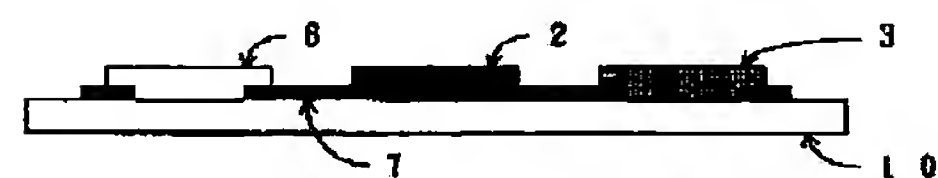
【図1】



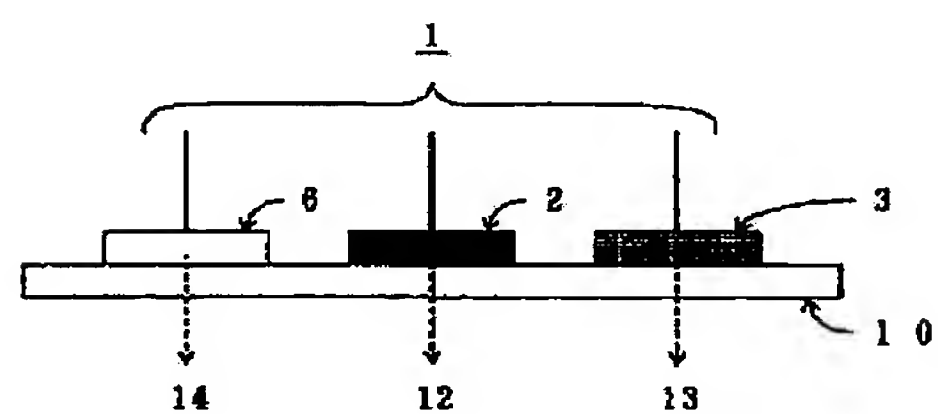
【図2】



【図4】



【図3】



【図5】

